

КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Александров
ХФХ 1-60
4-7

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Под редакцией доц. С. Н. Кондратьева

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических
специальностей высших учебных
заведений

Григорьев
Александр
Богданов
Александр
Александр



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1978

541

K78

УДК 541.1(075)

Авторы: С. М. Кочергин, Г. А. Добреньков, В. Н. Никулин, Г. А. Голиков,
С. Н. Кондратьев, В. П. Барабанов, М. З. Цыпин, В. А. Головин.

Рецензенты: проф. В. Н. Пospelов (МВТУ им. Баумана) и
кафедра физической химии ИХТИ им. Менделеева (зав. кафедрой
проф. К. Н. Белоногов)

Краткий курс физической химии. Учеб. пособие для ву-
зов /Кочергин С. М., Добреньков Г. А., Никулин В. Н. и др.
под ред. Кондратьева С. Н.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.:
Высш. школа, 1978. — 312 с., ил.

В книге излагается природа химической связи, методы исследования строения молекул, химическая термодинамика, кинетика и катализ, электрохимия.

Во втором издании (первое вышло в 1968 г.) нашли освещение такие вопросы, как статистическая термодинамика, кинетика электрохимических процессов, метод молекулярных орбиталей. Более полно раскрыты понятия и законы физической химии, использование методов квантовой механики и термодинамики в учении о растворах, в электрохимии, в химической кинетике.

К $\frac{20503-151}{001(01)-78}$ 53—78

541

© Издательство «Высшая школа», 1978 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия играет важную роль в подготовке инженера химика-технолога. С одной стороны, этой дисциплиной завершается общехимический цикл обучения. Следовательно, для иллюстрации законов физической химии можно привлекать фактический материал как органической, так и неорганической и аналитической химии. С другой стороны, законы физической химии образуют основу теории технологических процессов, с которой студент встретится на старшем курсе.

Оба эти аспекта в той или иной мере отражены в данном пособии.

Разделение материала книги соответствует установившейся традиции, хотя имеются и отступления. При подготовке 2-го издания (первое вышло в 1968 г.) учитывался собственный педагогический опыт авторов и ведущие тенденции в методах преподавания физической химии.

В настоящем издании повышен уровень изложения, исключены некоторые элементарные разделы и введены новые. Для того чтобы студент мог лучше понимать методологию науки и глубокую взаимосвязь между различными разделами физической химии, усилено использование квантово-механического, термодинамического и статистического методов практически во всех разделах курса.

С. М. Кочергину принадлежит идея создания книги; при жизни он принимал активное участие в ее написании. Г. А. Добреньков написал гл. II—III, В. Н. Никулин — гл. IV—VII, IX; Г. А. Голиков — гл. VIII, XVIII, XIX; С. Н.

Кондратьев — гл. I, X—XV; В. П. Барабанов — гл. XVI; М. З. Цыпин — гл. XVII—XX; В. А. Головин — гл. XXI—XXII.

Благодарим рецензентов — проф. В. Н. Поспелова, проф. К. Н. Белоногова и сотрудников кафедры физической химии Ивановского химико-технологического института за ценные советы и замечания, а также М. М. Поплавскую за помощь в работе над рукописью.

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Содержание и методы физической химии. Физическая химия — наука, возникшая на грани двух важнейших естественных наук — физики и химии. Она представляет собой самостоятельную дисциплину, обладающую своими специфическими методами исследования, которые широко используются в неорганической, органической, аналитической и коллоидной химии и других смежных дисциплинах. Физическая химия решает наиболее общие вопросы химии, связанные с изучением взаимодействия различных форм движения материи, устанавливает взаимосвязь физических и химических явлений. Основное внимание уделяется исследованию законов протекания химических процессов во времени и законов химического равновесия. Для этого привлекаются данные о строении и свойствах атомов и молекул.

Курс физической химии делится на несколько основных разделов.

Строение вещества — раздел, в котором изучается взаимосвязь между строением атомов, молекул и их физическими и химическими свойствами. В учении о строении молекул исследуются геометрия молекул, внутримолекулярные движения и природа сил, действующих между атомами в молекуле, а также межмолекулярные силы.

Химическая термодинамика — область физической химии, в которой на основе законов общей термодинамики изучаются тепловые балансы химических и физических процессов в различных условиях, устанавливается возможность и направление течения процесса. С помощью химической термодинамики выводятся законы химического и фазового равновесия и его смещения при изменении различных параметров (температуры, давления, концентраций).

В разделе **учения о растворах** рассматривается природа и внутренняя структура растворов в зависимости от химической природы растворителя и растворенного вещества. В нем изучаются также процессы образования растворов и особенности протекающих в них реакций.

Физико-химический анализ включает рассмотрение равновесий и химических взаимодействий в сложных многокомпонентных системах с помощью геометрических методов исследования зависимости физических свойств от состава и условий существования системы.

Электрохимия изучает законы взаимного превращения электрической и химической форм движения материи, строение и свой-

ства растворов электролитов, процессы электролиза, работу электрохимических элементов, электрохимическую коррозию металлов, электросинтез веществ.

Раздел «Химическая кинетика и катализ» охватывает вопросы, относящиеся к скорости и молекулярному механизму химических реакций, различных гетерогенных процессов, а также к влиянию на скорость внешних условий (температуры, давления, среды, перемешивания, катализаторов и т. д.).

Приведенное деление условно, ибо каждый реальный физико-химический процесс многогранен. Однако такое деление помогает глубже вскрыть специфические закономерности изучаемых процессов. В настоящее время некоторые из этих разделов выделились в самостоятельные дисциплины, например, электрохимия, фотохимия, химическая кинетика, катализ и др.

В физической химии при изучении закономерностей течения физико-химических и химических процессов стремятся к их количественному выражению. При этом пользуются тремя основными методами для теоретического обобщения получаемых экспериментальных данных: статистическим, термодинамическим и квантово-механическим.

Метод статистической физики опирается на учение о молекулярной природе тел и рассматривает свойства вещества, состоящего из большого количества частиц (так называемые «макроскопические» свойства), исходя из законов движения и свойств отдельных частиц и их распределения в соответствии с теорией вероятности.

Термодинамический метод состоит в нахождении связей между различными термодинамическими свойствами и формами превращения энергии системы без рассмотрения механизма процесса. Термодинамический метод может быть дополнен выводами молекулярно-кинетической теории и данными о строении молекул, полученными экспериментальными методами. Совместное использование статистического и термодинамического методов привело к созданию статистической термодинамики.

Квантово-механический метод основан на корпускулярно-волновом представлении о строении материи, дискретности энергий и состояний и широко используется при изучении строения атомов и молекул, химической связи, реакционной способности веществ.

Теоретические методы физической химии неразрывно связаны с использованием экспериментальных физических и химических методов. При исследовании строения вещества, структуры молекул, элементарных актов химического взаимодействия широко используются такие методы, как рентгенография, оптическая, радио- и масс-спектрокопия, изотопные индикаторы, измерение дипольных моментов и т. д. Современные приборы и установки позволяют изучать вещество и его физико-химические превращения в условиях сверхвысоких и сверхнизких давлений и температур, в сильных электромагнитных и гравитационных полях и т. д. Обработка результатов опытов и решение ряда теоретических уравнений проводятся с широким привлечением электронных вычислительных машин. Тесное сочетание теории и экс-

перимента в физико-химических исследованиях позволяет успешнее решать научные и прикладные задачи в химии и смежных областях науки и техники.

2. Краткий исторический очерк развития физической химии. Мысль о необходимости изучения физических и химических явлений в их единстве и в рамках отдельной науки возникла около 200 лет назад. В 1752 г. М. В. Ломоносов прочитал студентам Академии наук в Петербурге курс лекций, названный им физической химией. Он писал, что «физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». В этот период для получения количественных закономерностей при изучении химических явлений начинают использоваться простейшие физические методы, формулируются законы сохранения веса веществ и кратных отношений (М. В. Ломоносов, Лавуазье, Дальтон). К этому времени относятся открытия адсорбции газов (Шееле), адсорбции из растворов (Ловиц), первые исследования в области электрохимии (Вольта, Фарадей, В. В. Петров).

С середины XIX в. возникают и укрепляются отдельные направления в физической химии. Г. И. Гесс (1836) установил закон постоянства сумм теплот, который способствовал возникновению термохимии. Огромное значение для развития физической химии имело открытие законов термодинамики (Карно, Джоуль, Майер, Клаузиус, Томсон и др.). Гибсом было создано термодинамическое учение о фазовом и химическом равновесии. Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона, создание А. М. Бутлеровым теории химического строения оказали сильное влияние на формирование представлений о взаимосвязи химической природы веществ и их физических свойств.

Изучение процессов растворения веществ и свойств растворов завершилось созданием основ учения о растворах (Вант-Гофф, Аррениус, Оствальд, Менделеев). В это же время Вант-Гофф и Аррениус разработали классическую теорию химической кинетики, а работы Гитторфа, Кольрауша, Нернста составили ядро электрохимии.

К концу XIX в. на базе экспериментальных и теоретических методов определились основные разделы физической химии — химическая термодинамика, химическая кинетика, электрохимия. С 1887 г. когда Оствальд основал в Лейпциге первую кафедру физической химии и первый научный журнал, физическая химия получила признание как самостоятельная наука и учебная дисциплина.

Новый этап (начало XX в.) в развитии физической химии связан с созданием квантовой теории и волновой механики (Бор, Планк, Шредингер, Паули). Используя квантово-механический метод, физики и физико-химики добились больших успехов в изучении строения молекул, кристаллов и в познании природы химической связи.

Огромный вклад в развитие физической химии сделан советскими учеными. Мировой известностью пользуются работы школы Н. С. Курнакова, основателя физико-химического анализа, А. Н. Фрумкина в области электрохимии и электрохимической кинетики, Е. К. Завойского, открывшего явление электронного парамагнитного резонанса. Ведущую роль играют исследования по кинетике цепных реакций, выполненные Н. Н. Семеновым и его учениками, работы по органическому катализу (А. А. Баландин, Н. В. Кобозев, С. З. Рогинский), исследования П. Л. Лазарева, А. М. Теренина в области фотохимии, В. А. Каргина в физико-химии высокомолекулярных соединений.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Г Л А В А II

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

§ 1. Основы квантовой механики атома. Соотношение де Бройля. Уравнение Шредингера. Химические процессы сводятся к превращению молекул, т. е. к возникновению и разрушению связей между атомами. Поэтому важнейшей проблемой химии всегда была и остается проблема химического взаимодействия, тесно связанная со строением и свойствами веществ. Современная научная трактовка вопросов химического строения и природы химической связи дается к в а н т о в о й м е х а н и к о й — теорией движения и взаимодействия микрочастиц (электронов, ядер и т. д.).

Одним из общих свойств материи является ее двойственность. Частицы материи обладают одновременно и корпускулярными, и волновыми свойствами. Соотношение «волна — частица» таково, что с уменьшением массы частицы ее волновые свойства все более усиливаются, а корпускулярные — ослабевают. Когда же частица становится соизмеримой с атомом, наблюдаются типичные волновые явления. Одновременно оказывается невозможным описание движения и взаимодействия микрочастиц-волн законами движения тел с большой массой. Первый шаг в направлении создания волновой, или квантовой механики, законы которой объединяют и волновые, и корпускулярные свойства частиц, сделан де Бройлем (1924). Де Бройль высказал гипотезу, что с каждой материальной частицей связан некоторый периодический процесс. Если частица движется, то этот процесс представляется в виде распространяющейся волны, которую называют *волной де Бройля*, или *фазовой волной*. Скорость частицы v связана с длиной волны λ соотношением де Бройля:

$$\lambda = h/mv, \quad (II.1)$$

где m — масса частицы (например, электрона); h — постоянная Планка.

Из уравнения видно, что покоящийся электрон имеет бесконечно большую длину фазовой волны и что длина волны уменьшается с увеличением скорости электрона. Уравнение (II.1) относится к свободному движению частиц. Если же частица движется в силовом поле, то связанные с ней волны описываются так называемой *волновой функцией*.

Общий вид этой функции определил Шредингер (1926), используя некоторые аналогии между механикой и оптикой. Найдем волновую функцию следующим путем. Уравнение, характеризующее напряженность поля E_a плоской монохроматической волны света, можно записать в виде:

$$E_a = E_a^0 \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right), \quad (II.2)$$

где E_a^0 — амплитуда волны; ν — частота колебаний; t — время; λ — длина волны; x — координата в направлении распространения волны.

Так как вторые производные от уравнения плоской волны (II.2), взятые по времени t и координате x , равны соответственно

$$\frac{\partial^2 E_a}{\partial t^2} = -4\pi^2 \nu^2 E_a; \quad (II.3)$$

$$\frac{\partial^2 E_a}{\partial x^2} = -4\pi^2 \frac{1}{\lambda^2} E_a, \quad (II.4)$$

то $\frac{\partial^2 E_a}{\partial t^2} = \nu^2 \lambda^2 \frac{\partial^2 E_a}{\partial x^2}$.

Подставляя $\lambda = c/\nu$ (c — скорость света), получаем волновое уравнение для плоской световой волны:

$$\frac{\partial^2 E_a}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 E_a}{\partial x^2}. \quad (II.5)$$

Последующие преобразования основываются на предположениях, что распространение волн де Бройля описывается аналогичным уравнением и что эти волны являются стационарными и сферическими. Сначала представим, что по уравнению (II.5) изменяется значение новой функции Ψ от координат (x, y, z) , имеющей смысл амплитуды некоторого колебательного процесса. Тогда, заменяя E_a на Ψ , получим волновое уравнение в форме:

$$\partial^2 \Psi / \partial t^2 = c^2 (\partial^2 \Psi / \partial x^2 + \partial^2 \Psi / \partial y^2 + \partial^2 \Psi / \partial z^2). \quad (II.6)$$

После исключения t (с помощью (II.3)) волновое уравнение примет вид:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi = 0, \quad (II.7)$$

где Ψ — так называемая *волновая функция* — величина, периодически изменяющаяся по закону гармонического движения; ∇^2 — оператор Лапласа, означающий, что над функцией производится следующее действие:

$$\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2.$$

Будем считать, что волновое уравнение (II.7) описывает движение частицы. Тогда λ — *длина фазовой волны*, а Ψ — *амплитуда фазовой волны* в любой произвольно взятой точке x, y, z , характеризующей местоположение частицы (например, положение электрона относительно ядра атома). Длину и амплитуду фазовой волны можно связать с массой и энергией частицы. Если частица движется в потенциальном поле, то ее полная энергия E складывается из кинетической энергии $E_k = \frac{mv^2}{2}$

и потенциальной энергии положения E_n . Отсюда $\frac{1}{2}mv^2 = E - E_n$ или $m^2v^2 = 2m(E - E_n)$. Учитывая соотношение де Бройля, запишем: $m^2v^2 = \hbar^2/\lambda^2$ и $\lambda^2 = \hbar^2/2m(E - E_n)$ и представим волновое уравнение в следующем виде:

$$\nabla^2\psi + 8\pi^2m/\hbar^2 (E - E_n) \psi = 0. \quad (11.8)$$

В этой форме волновое уравнение называется *уравнением Шредингера*. Оно является основным уравнением квантовой механики.

Решая уравнение Шредингера, находят вид ψ -функций, характеризующих все возможные стационарные состояния электрона в данном силовом поле, и значения полной энергии в этих состояниях.

Уравнение Шредингера — дифференциальное уравнение в частных производных и может иметь множество решений. Однако физический смысл имеют лишь те ψ -функции (так называемые *собственные функции*), которые удовлетворяют ряду условий. Во-первых, эти функции должны быть непрерывными, конечными, однозначными и обращаться в нуль на бесконечном расстоянии. Наложение перечисленных условий называется нормированием ψ -функции *. Во-вторых, собственным ψ -функциям соответствуют не любые, а только дискретные значения полной энергии E . Как дискретные значения энергии, так и вид собственных ψ -функций определяются совокупностью квантовых чисел n, l, m , которые хотя и не содержатся в самом уравнении Шредингера, но вводятся в него при решении. Таким образом, квантование энергии естественно и неизбежно вытекает из коренных свойств материальных объектов и не нуждается в особом постулировании, которое было сделано Н. Бором при разработке планетарной модели атома.

§ 2. Физическое объяснение волновой функции. Квантово-механическая модель атома. Волновая функция ψ была определена как амплитуда фазовой волны. Понятие о фазовой волне формально и применение его оправдывается только тем, что связанные с ним выводы квантовой механики не противоречат опыту. Казалось бы, таким же формальным и не имеющим физического смысла должно быть и понятие об амплитуде фазовой волны ψ . Однако специальный анализ, сделанный М. Борном, показал, что *квадрат волновой функции ψ^{**} выражает вероятность местонахождения электрона в определенной точке пространства*. Соответственно этому произведение ψ^*dv означает вероятность нахождения электрона в элементарном объеме dv .

Таким образом, волновая функция в отличие от обычной волны дает статистическую картину поведения электрона в атоме или молекуле. Двигаясь около ядра, электрон может в любой момент находиться в любом месте; в той же области атомного пространства,

* Математически нормирование выражается условием, что $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dv = 1$, т. е. интегрирование (в декартовых координатах) ведется по всему объему, где может находиться частица.

** Точнее, в общем случае, $|\psi|^2 = \psi^* \psi$, где ψ^* обозначает комплексно-сопряженную с ψ волновую функцию.

где значения Ψ^2 повышены, его пребывание чаще. Статистическая совокупность мест локализации электрона в атоме или, как говорят, *электронное облако*, обладающее определенным распределением *электронной плотности*, называется *квантово-механической моделью атома*. На рис. 1 схематически изображена модель атома водорода. В атоме водорода, представляющем собой одноэлектронную систему, электрон не свободен в движении из-за взаимодействия с ядром. Поэтому он может располагаться лишь на некоторых конечных расстояниях от ядра. Возможное местонахождение электрона изображено на рисунке в виде облака переменной интенсивности, которое характеризует вероятность (частоту) пребывания электрона в разных точках вокруг ядра. Пунктирная линия в облаке соответствует орбите, около которой электрон пребывает наиболее часто. Эта линия совпадает с основной орбитой в модели атома Бора. Таким образом, орбиты Бора характеризуют не единственно возможные положения электрона в атоме, а лишь его наиболее вероятные местонахождения. На это обстоятельство указывает и густота точек на рисунке, убывающая в обе стороны от средней пунктирной линии. Форму электронного облака для различных стационарных состояний электрона в атоме находят, решая уравнение Шредингера относительно Ψ -функции. Решение представляет собой сложную математическую задачу. Приемы, используемые при решении, и особенности квантово-механического исследования стационарных состояний атома можно понять на примере простейшей задачи об атоме водорода.

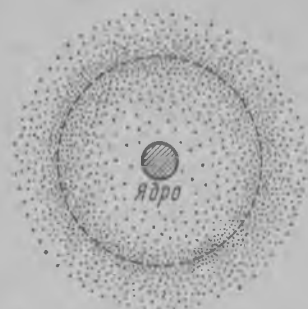


Рис. 1. Распределение вероятности локализации электрона в атоме водорода

§ 3. Решение уравнения Шредингера для атома водорода. Уровни энергии и вид Ψ -функций атома водорода. В атоме водорода электростатически взаимодействуют ядро с зарядом $+e$ и электрон с зарядом $-e$ и массой m . Потенциальную энергию их взаимодействия $E_n = -e^2/r$ подставим в уравнение Шредингера (II.8):

$$\nabla^2 \Psi + 8\pi^2 m / h^2 (E + e^2/r) \Psi = 0. \quad (\text{II.9})$$

Потенциальное поле, создаваемое взаимодействием электрона и протона, сферически симметрично относительно ядра, как начала координат. Важные квантово-механические характеристики атома можно найти, рассматривая движение электрона в полярной сферической системе координат. Как известно, прямоугольные координаты связаны со сферическими соотношениями: $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$; $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$; $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$; $z = r \cos \vartheta$, где ϑ — угол, образованный радиусом-вектором r с осью z , φ — угол, образованный осью x с проекцией радиус-вектора на плоскость xy . Воспользуемся этими соотношениями и напомним уравнение Шредингера (II.9) в полярных сферических координатах *:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0. \quad (\text{II.10})$$

* Величина $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$ представляет собой оператор Лапласа ∇^2 , выраженный в сферических полярных координатах.

Решение этого уравнения сопряжено с большими трудностями. Для упрощения задачи искомую собственную волновую функцию $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$ в уравнении (II.10), называемую *атомной орбиталью* (АО), представляют в виде произведения трех функций:

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi).$$

Функция $R(r)$ называется радиальной; $\Theta(\vartheta)$ — азимутальной, $\Phi(\varphi)$ — широтной. Обычно угловая часть волновой функции обозначается $Y = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$. Не приводя подробного решения уравнения II.10*, рассмотрим лишь результаты определения радиальной и угловой частей волновой функции Ψ .

Решением уравнения Шредингера относительно радиальной функции является выражение: $R_{nl}(\rho) = \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2}$, где $\rho = 8\pi^2 m e^2 r / n h^2$; L_{n-l-1}^{2l+1} — величины, называемые полиномами Ляггера, представляют собой решения дифференциального уравнения: $d^2 L / d\rho^2 + (2l+2-\rho) dL/d\rho + (n-l-1)L = 0$, причем $n-l-1$ должно быть положительным целым числом или нулем.

Так как l целые числа, то $n = 1, 2, 3, \dots$ и $n \geq l+1$.

Решения Y_{lm} угловой функции (так называемые сферические гармоники) удовлетворяют дифференциальному уравнению:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial \varphi^2} + l(l+1) Y_{lm} = 0.$$

Для этих функций выполнены периодические граничные условия, которые вытекают из требования неизменности волновой функции Ψ при замене ϑ на $\vartheta + 2\pi$ и φ на $\varphi + 2\pi$.

Если выразить функцию Ψ в зависимости от радиуса r , то уравнение (II.9) приводится к виду:

$$\frac{d^2 \Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0. \quad (\text{II.11})$$

Для этого линейного дифференциального уравнения второго порядка решением является $\Psi = e^{-ar}$ (с точностью до некоторого множителя), где постоянная a подбирается так, чтобы после подстановки $\Psi = e^{-ar}$ в (II.11) получить тождество. Дифференцированием $\Psi = e^{-ar}$ найдем $d\Psi/dr$, $d^2\Psi/dr^2$ и вместе с Ψ подставим в (II.11). После сокращения на член e^{-ar}

$$a^2 - \frac{2}{r} a + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = 0; \quad \left(a^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \right) - \left(\frac{2a}{r} - \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2 r} \right) = 0. \quad (\text{II.12})$$

Уравнение (II.12) удовлетворяется при условии $\left(a^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \right) = 0$ и $\left(\frac{2a}{r} - \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2 r} \right) = 0$, откуда $a = \frac{4\pi^2 m e^2}{h^2} = \frac{1}{a_0}$;

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}. \quad (\text{II.13})$$

Уравнение (II.13) выражает наименьший (основной) уровень энергии в атоме водорода ($n = 1$). Знак минус означает, что для разведения электрона и протона на бесконечно большое расстояние требуется затрата энергии. Величина $a_0 = h^2/4\pi^2 m e^2$ совпадает с радиусом аналогичной орбиты в теории Бора.

Можно показать, что уравнение Шредингера имеет и другие решения, в которых энергия уровня n $E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}$ принимает дискретные значения при $n = 2, 3, 4, \dots$. Эти новые уровни энергии свойственны возбужденному атому водорода. Число n , определяющее энергетический уровень электрона, называется *главным квантовым числом*.

Отсюда вытекает, что вид волновой функции $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ определяется заданной совокупностью чисел n, l, m . Эту функцию обозначают сим-

* См. Э. А. Мельвин-Хьюз. Физическая химия. Кн. 1. М., ИЛ, 1962, с. 147.

волом $\Psi_{n,l,m}$. Чтобы различать конкретные орбитали, справа внизу у символа Ψ записывают цифрами 1, 2, 3... значения n и буквами $s, p, d, f...$ значения $l = 0, 1, 2, 3...$ соответственно. Например, орбиталь с $n = 2$ и $l = 0$ записывается Ψ_{2s} , орбиталь Ψ_{2p} имеет $n = 2, l = 1$.

Таким образом, решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к трем взаимно связанным квантовым числам $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$; $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$ (всего n значений для каждого l); $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ (всего $2l + 1$ значений от $-l$ до $+l$), которые характеризуют уровни энергии $E_1, E_2, E_3...$ и соответствующие им орбитали $\Psi_{n,l,m}$.

Угловые части волновой функции $Y_{l,m}$ для s - и p -атомных орбиталей представлены в табл. 1 в зависимости от значений квантовых чисел l и m . Здесь же приведены полные волновые функции Ψ , полученные с учетом радиальных частей $R(r)$ для тех же АО.

Таблица 1

Нормированные волновые функции водородоподобных атомов;
 $\rho = 2Zr/na_0$ (z — заряд ядра)

АО	n	l	m	$\Psi(r, \vartheta, \varphi)$	$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$
s	1	0	0	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$	$Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
s	2	0	0	$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$	$Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
p	2	1	0	$\Psi_{2pz} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \vartheta$	$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
p	2	1	-1	$\Psi_{2py} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \vartheta \sin \varphi$	$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$
p	2	1	1	$\Psi_{2px} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \vartheta \cos \varphi$	$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$

Квантовые числа, выводимые формально в ходе решения уравнения Шредингера, имеют конкретный физический смысл. Уже говорилось, что главное квантовое число n характеризует возможные уровни электронной энергии атома. Что касается орбитального квантового числа l , то теоретический анализ позволяет рассматривать его как величину \overline{M}_z орбитального момента количества движения электрона относительно оси z

$$\overline{M}_z = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}.$$

Магнитное квантовое число m имеет смысл проекции орбитального момента \overline{M}_z на некоторое направление. Как \overline{M}_z так и его проекция могут принимать лишь дискретные значения, т. е. квантуются. С числом l связывается форма электронного облака, а с числом m — ориентация облака в пространстве. Главное квантовое число n определяет не только энергию, но и размер электронного облака: увеличение n соответствует увеличению энергии и размера облака.

Квантовые числа n, l, m недостаточны для полной характеристики энергии и состояния электрона в атоме. Изучение атомных спектров, снятых в магнитном поле, показало, что кроме трех степеней свободы движения (r, ϑ и φ) электрон должен иметь еще и четвертую — вращение вокруг собственной оси. Проекция углового момента количества движения электрона на ось z может иметь два значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, которые называются *спиновыми квантовыми числами* и обозначаются буквой m_s .

Спиновое квантовое число не определяет форму, размер, ориентацию, энергию (при обычных условиях) электронного облака, однако оно имеет важное значение для теории электронной структуры атома, объяснения природы ковалентной связи, парамагнетизма и т. д.

§ 4. Характер распределения электронной плотности в s -, p -, d -, f -состояниях. Известно, что произведение $\Psi^2 dv$ пропорционально вероятности нахождения электрона в объеме dv . Если произвести вычисление $\Psi^2 dv$ на разных расстояниях от ядра, то можно судить о форме электронного облака. Обычно электронное облако вероятности определяют как поверхность равных плотностей, внутри фигуры которой находится около 90% общего электронного заряда.

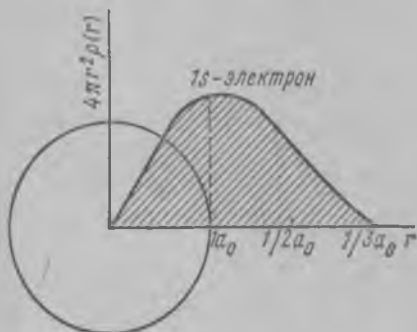


Рис. 2. Распределение электронной плотности в 1 s -состоянии и основная орбита Бора

Установим, например, форму облака для 1 s -электрона ($n = 1$, $l = 0$, $m = 0$). Его волновая функция $\Psi_{1s} = e^{-ar}$. Найдём $\Psi_{1s}^2 = e^{-2ar}$ и dv . Величина dv представляет собой объём концентрического слоя, лежащего между двумя сферами с радиусами r и $r + dr$, т. е. $dv = 4\pi r^2 dr$. Отсюда $\Psi_{1s}^2 dv = 4\pi r^2 e^{-2ar} dr = 4\pi r^2 \rho(r) dr$. Как видно, произведение $\Psi_{1s}^2 dv$ зависит только от r , т. е. сферически симметрично. Поэтому облако 1 s -электрона имеет форму шара и условно изобра-

жается окружностью (рис. 2). На рисунке показано так же, как зависит электронная плотность $4\pi r^2 \rho(r)$ от r . Максимальное значение плотности приходится на расстояние $a_0 = 1/a = 0,53 \text{ \AA}$, которое совпадает с первой орбитой в модели атома Бора. Аналогичным способом устанавливается, что другие $\Psi_{n,s}$ -функции ($n = 2, 3, 4 \dots$, $l = 0$) также сферически симметричны. Электронные облака ns -электронов ($n > 1$) имеют форму шара, сечение которого по диаметру представляет собой несколько концентрически расположенных колец с повышенной электронной плотностью; кольца разделены слоями с пониженной электронной плотностью.

Ψ_p -функции (p -орбитали) описывают состояние np -электронов и появляются в решении уравнения Шредингера для $n = 2, 3, 4 \dots$ и $l = 1$. При $l = 1$ квантовое число m может быть $-1, 0, +1$, поэтому Ψ_{np} -функция при любом n состоит из трех Ψ -функций, ортогонально связанных друг с другом. Характер этих функций можно видеть в приведенной ранее табл. 1.

Таким образом, распределение электронной плотности для p -электронов зависит не только от r , но и от углов ϑ и φ , т. е. определяется значениями $R_x^2(r)$, $R_y^2(\varphi)$ и $R_z^2(\vartheta)$ и не обладает сферической симметрией. Электронное облако $2p$ -электронов представляется графически тремя эквивалентными и линейно независимыми объемными «восьмерками», наложенными на прямоугольные координатные оси (рис. 3, а). Начало координат соответствует положению ядра атома. Облака

3d- и 4f-электронов имеют еще более сложные геометрические формы, которые определяются пятью Ψ_d -функциями и семью Ψ_f -функциями (соответственно числу значений m в каждом случае).

На рис. 3, б показаны некоторые d-орбитали: d_{yz} , соответствующая $m = 1$, d_{xy} ($m = -2$), и d_{z^2} ($m = 0$). d-Орбитали также

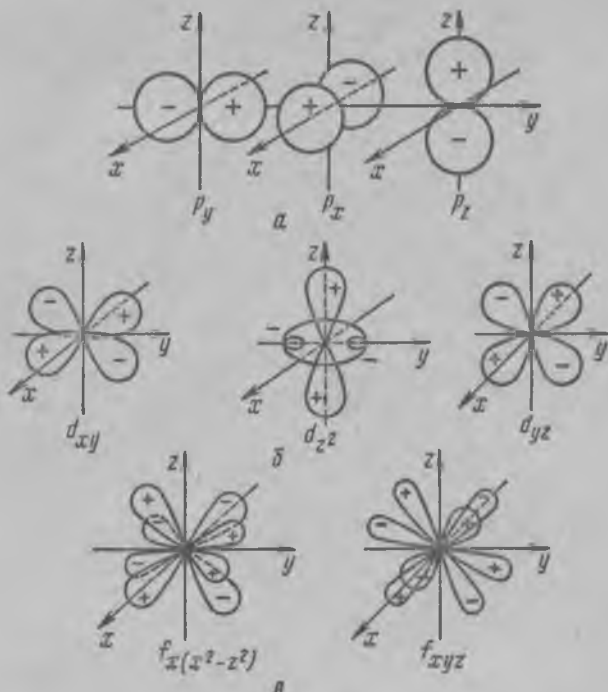


Рис. 3. Типы атомных орбиталей:

a — p-орбитали; b — d-орбитали; c — f-орбитали

отличаются ясно выраженной направленностью. Рис. 3, в изображает две f-орбитали: $f_x(x^2 - z^2)$ и f_{xyz} . Представленные на рис. 3 атомные орбитали (АО) характерны для водородоподобных атомов, содержащих один электрон и отличающихся лишь зарядом ядра.

§ 5. Атомные орбитали многоэлектронных атомов. Волновая функция многоэлектронного атома может быть составлена из волновых функций отдельных электронов. В подавляющем большинстве случаев такие расчеты проводятся с помощью приближенных аналитических волновых функций Слейтера, которые для отдельных электронов имеют вид:

$$\Psi_n = A r^{n^* - 1} e^{-\frac{Z_{\text{эф}} r}{n^*}} \Theta_{l, m}(\vartheta) \Phi(\varphi), \quad (\text{II.14})$$

где n — главное квантовое число; A — нормирующий множитель; n^* — эффективное значение n ; $Z_{\text{эф}}$ — эффективный заряд, действующий на электрон, расположенный на орбитали с квантовым числом n^* .

Слейтер сформулировал следующие правила выбора значений n^* и $Z_{эф}$.

1. Рекомендуется определенное согласование чисел n и n^* , а именно:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

2. $Z_{эф} = Z - \gamma$, где Z — заряд ядра; γ — константа экранирования, учитывающая влияние всех электронов атома на рассматриваемый электрон. Для определения γ электроны делятся на подгруппы $1s$, $2s2p$, $3s3p$, $3d$, $4s4p$, $4d$, $4f$ и т. д., при этом имеется в виду, что: а) все электронные группы, находящиеся вне рассматриваемой группы, не влияют на величину γ ; б) каждый электрон какой-либо группы, к которой принадлежит данный электрон, увеличивает γ на 0,3 для $1s$ -группы и на 0,35 для остальных групп; в) когда электрон относится к группе sp , то каждый электрон внутренней группы с главным квантовым числом меньшим на единицу, увеличивает γ на 0,85, а электрон, принадлежащий к более далекой внутренней группе, — на 1. Если электрон относится к группе d или f , то все электроны, находящиеся внутри групп, дают вклад в константу γ , равный 1.

Пример. Рассмотрим атом углерода C_6 . Его электронное состояние $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Распределение электронов по группам дает: $(1s)^2(2s2p)^4$. Тогда $\gamma_{1s} = 0,3$, $Z_{эф}(1) = 6 - 0,3 = 5,7$; $\gamma_{2s2p} = 0,85 \cdot 2 + 3 \cdot 0,35 = 2,75$, $Z_{эф}(2) = 6 - 2,75 = 3,25$.

Таким образом, при решении задач для многоэлектронных атомов (см. § 10) АО выбирают аналогичными орбиталям водородоподобного атома. Входящие в эти выражения параметры в последующем варьируют с целью получения значений атомных характеристик более близких к экспериментально наблюдаемым.

§ 6. Кривая потенциальной энергии молекулы. Основные характеристики химической связи. Химические свойства атомов, выражающиеся в способности вступать во взаимодействие друг с другом, объясняются состоянием содержащихся в атомах электронов. Главную роль играют подвижные валентные электроны внешних оболочек. Специфическое взаимодействие валентных электронов разных атомов начинает проявляться лишь при достаточном сближении последних. Результатом взаимодействия может быть притяжение или отталкивание атомов. Естественно, возникновение химической связи возможно только в первом случае. Этому случаю соответствует уменьшение потенциальной энергии по мере сближения атомов и минимальное ее значение при образовании устойчивой молекулы. Принцип максимального уменьшения энергии при образовании молекул из атомов лежит в основе количественных теорий химической связи. Центральная задача теории состоит в вычислении энергии молекулы.

Для общей характеристики химической связи полезно рассмотреть кривую зависимости потенциальной энергии молекулы от расстояния между атомами (рис. 4). Вид кривой объясняется следующим образом. В молекуле одновременно проявляются силы отталкивания и притяжения. Если атомы бесконечно удалены друг от друга, силы притяжения и соответственно потенциальная энергия взаимодействия равны нулю.

С уменьшением межатомного расстояния силы притяжения возрастают и потенциальная энергия понижается *. На очень малых расстояниях силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения, потенциальная энергия резко и неограниченно возрастает. На некотором расстоянии r_0 силы отталкивания и притяжения уравниваются и потенциальная энергия принимает минимальное значение (устойчивое, невозбужденное состояние молекулы). В возбужденном состоянии молекула обладает повышенным запасом потенциальной энергии и поэтому менее устойчива. Горизонтальные прямые, заполняющие «потенциальную яму» (рис. 4), соответствуют возможным (квантованным) уровням колебательной энергии молекулы. Их размер пропорционален амплитуде колебаний атомов около равновесного положения r_0 . При значении колебательного квантового числа $u = \infty$ связь в молекуле разрывается.

Параметры кривой потенциальной энергии могут быть рассчитаны по спектральным данным или квантово-механическим путем. Осуществимость таких расчетов имеет очень большое значение, так как с помощью кривых потенциальной энергии можно определить некоторые основные характеристики химической связи: длину связи, энергию связи.

Длиной связи называется межъядерное расстояние в невозбужденной молекуле. На потенциальной кривой (см. рис. 4) длине связи соответствует равновесное расстояние r_0 между атомами. Длина связи имеет порядок (1—2Å). При неизменном валентном состоянии атомов длина данной связи остается практически постоянной в разных соединениях, например, длина связи С—С в алифатических соединениях колеблется лишь в пределах $1,54—1,58 \cdot 10^{-8}$ см (1,54—1,58Å). В кратных связях межъядерные расстояния меньше по сравнению с длинами ординарных связей. Например, длина связи С=С равна $1,34 \cdot 10^{-8}$; длина связи С≡С $1,20 \cdot 10^{-8}$ см.

Энергией связи называется энергия, выделяющаяся при образовании данного вида связи. Ее выражают в кДж/моль (или ккал/моль). Для двухатомных молекул энергия связи может быть оценена по глубине D потенциальной ямы (см. рис. 4). В случае двухатомной молекулы величина D эквивалентна также энергии разрыва (диссоциации) связи D_0 ; эта характеристика отличается от энергии связи только знаком (энергия разрыва связи отрицательна). Электронная энергия диссо-

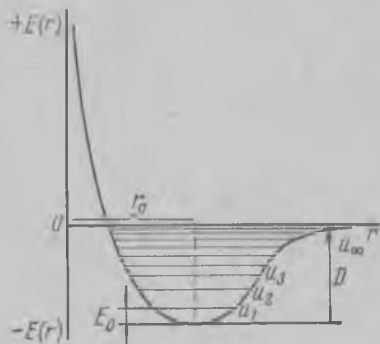


Рис. 4. Кривая потенциальной энергии для двухатомной молекулы

* При построении кривой принято считать, что сила взаимодействия $f(r)$ складывается из силы притяжения, которой приписывается положительный знак, и силы отталкивания (отрицательный знак). Связь между $f(r)$ и $E(r)$ определяется соотношением $f = -\frac{\partial E}{\partial r}$. Через E_0 обозначается нулевая колебательная энергия.

циации молекулы D определяется разностью потенциальных энергий атомов, удаленных на бесконечно большое расстояние и находящихся на расстоянии r_0 в молекуле. Поскольку колебательно невозбужденная молекула сохраняет нулевую энергию $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_D$, то измеряемая опытным путем энергия диссоциации

$$D_0 = D - E_0.$$

Если молекула многоатомная и содержит одинаковые связи, например CCl_4 , то средняя энергия связи равна соответствующей доле ($1/4$ для CCl_4) от полной теплоты образования соединения из атомов в газообразном состоянии.

Величины энергий ковалентной связи обычно колеблются в пределах 210—630 кДж/моль

Связь	C—H	N—H	S—H	O—H	C—C	C=C	C≡C	C—N	N—N
Энергия связи, кДж/моль . .	382,6	354	368,3	466,2	289,8	462	609	240,2	87,4

Как правило, уменьшение длины связи приводит к некоторому увеличению ее энергии. Кратные связи более прочны, чем обычные, но связь укрепляется непропорционально ее кратности.

Энергию связи определяют по спектроскопическим или термохимическим данным (см. гл. V, § 4). Ее можно рассчитать квантово-механическим методом, но пока это сделано лишь для простейших молекул.

Кроме длины и энергии важными характеристиками химической связи являются насыщенность и направленность. Однако эти свойства присущи лишь ковалентной связи. Ионная связь, природа которой обусловлена ненасыщенным и пространственно симметричным электростатическим полем центрального иона, ненасыщена и не имеет какого-либо определенного направления. *Насыщенность ковалентной связи* выражается в ограничении числа валентных связей, которые может дать данный атом. Например, азот притягивает три атома водорода с образованием молекул NH_3 , молекул же NH_4 , NH_5 и т. д. не существует. Согласно квантово-механическим соображениям в образовании связи могут участвовать только неспаренные электроны атома; число их определяет валентность элемента. В простых случаях число неспаренных электронов в атоме находится с помощью принципа Паули и правила Гунда, в более сложных рассматривается возможность гибридизации волновых функций. *Направленность связей* объясняет стереохимию молекул, которая начала развиваться после того как Ле-Бель и Вант-Гофф (1874) выдвинули важнейший тезис о тетраэдрическом расположении валентностей углерода.

Углы, образуемые направлениями связей, разнообразны и зависят от природы атомов и связей. Так, в линейной молекуле ZnBr_2 валентный угол равен 180° , в плоской треугольной молекуле BCl_3 — 120° , связи O—H в молекуле H_2O расположены под углом $104^\circ 28'$ и т. д. Объяснение направленности химических связей возможно только с помощью квантово-механических представлений.

§ 7. Ионная (гетерополярная) связь. Расчет энергии ионной связи.

В зависимости от свойств элементов образующие химическую связь электроны могут находиться в различных энергетических и пространственных состояниях, в результате чего в молекулах возникают и разные типы связей. С целью классификации выделяют обычно два основных типа связи — ионную и ковалентную. Однако это разделение условно и не отражает многообразия форм химического движения.

Связь называется *ионной* (гетерополярной) в том случае, когда между двумя атомами или группами атомов сильно преобладает электростатическое взаимодействие. Атом, содержащий равное число положительных и отрицательных зарядов, электронейтрален. Теряя или приобретая электрон, атом превращается в электрически заряженную частицу — ион. Электронную структуру иона легко установить.

То, что, например, атом Na легко отдает внешний электрон, а атом F его приобретает, также не является случайным и определяется свойствами обоих элементов. Для характеристики этих свойств введены понятия *сродства атома к электрону* и *электроотрицательности*.

Сродством атома к электрону называется количество энергии E , которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому или отрицательному иону

$$A + e = A^- + E.$$

Значения E для многих атомов и ионов определены с точностью, хотя и невысокой (± 8 —13 кДж/г-атом), но достаточной, чтобы произвести сравнение атомов друг с другом:

Элемент	$H \rightarrow H^-$	$Cl \rightarrow Cl^-$	$O \rightarrow O^-$	$S \rightarrow S^-$	$S \rightarrow S^{2-}$	$O^- \rightarrow O^{2-}$
E , кДж/г-атом	+77	+373	+293	+209	—335	—706

Из данных видно, что сродство к первому электрону положительно, т. е. процесс присоединения сопровождается в ы д е л е н и е м большого количества энергии. Наибольшим сродством к электрону обладает атом Cl. Присоединение второго, третьего и т. д. электрона к отрицательно заряженному иону требует уже значительных з а т р а т энергии на преодоление возникающего между ними отталкивания и, следовательно, происходит с большим трудом. Обратные соотношения наблюдаются при ионизации. Так как в атомах наибольшей энергией обладают внешние электроны, то они отрываются легче других. Поэтому говорят об энергии ионизации 1, 2, 3-го и т. д. электронов, подразумевая под энергией ионизации энергию, необходимую для отрыва электрона от нейтрального атома.

Полусумма энергии ионизации I и энергии сродства к электрону E называется электроотрицательностью X атома, т. е.

$$X = \frac{1}{2} (I + E).$$

Термином «электроотрицательность» (ЭО) характеризуется способность атома в молекуле (или вообще в химической связи) к притяжению валентных электронов, а основное назначение концепции ЭО за-

ключается в определении знака примерной величины зарядов на партнерах химической связи. Значения ЭО различных элементов в наиболее характерных для них валентных состояниях (по Полингу) следующие:

Атом	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	Na
X	2,2	2,6	3,0	3,5	4,0	3,1	2,9	2,6	0,9

(X фтора условно принята равной 4).

Энергия ионизации и сродство к электрону могут быть вычислены квантово-механическим путем для конкретных оболочек атомов, т. е. с учетом степени гибридизации связей и заселенности орбиталей. В связи с этим все шире используется понятие *орбитальной электроотрицательности* (ОЭО), с помощью которого оценивается способность атома в молекуле к притяжению электрона на данную орбиталь. Целесообразность использования ОЭО становится понятной, если учесть, что ЭО атома в разном окружении (в разных молекулах или сложных радикалах) неодинакова. Метод ЭО позволяет рассчитать эффективные заряды, которые определяются только нормальными валентными связями атомов. В случае дополнительных эффектов (водородные связи, трансвлияние, дативное взаимодействие и т. п.) вычисленные значения зарядов атомов могут существенно отличаться от экспериментальных.

Для понимания природы ионной связи можно сравнить взаимодействие атомов в таких молекулах, как ICl и NaCl . В молекуле ICl атом Cl более электроотрицательный, чем атом I . Однако их отличие в электроотрицательности не слишком велико. Поэтому в молекуле происходит лишь некоторое смещение валентных электронов от атома I к атому Cl , и схематически связь (взаимодействие) между атомами может быть представлена условной формулой $\text{I}^{+\delta}\text{Cl}^{-\delta}$. В случае большой разницы в электроотрицательности атомов, как, например, в молекуле NaCl , происходит полная передача электрона от атома Na к атому Cl . Возникают устойчивые ионы: катион Na^+ и анион Cl^- . Они сохраняют в основном свое электронное строение при приближении друг к другу и образовании молекулы. Так возникает ионная связь Na^+Cl^- , обусловленная электростатическим притяжением двух противоположно заряженных частиц.

В действительности такая связь не исчерпывается полностью кулоновскими силами, ибо на малых расстояниях проявляются специфические силы отталкивания электронных оболочек и ядер. Однако электростатическое притяжение определяет важнейшие характеристики подобных молекул.

Энергию образования U гетерополярного соединения из атомов можно найти теоретически. Энергия молекулы как функция расстояния r между одновалентными ионами выражается уравнением:

$$U = I_1 - E_2 - e^2/r + b/r^n.$$

В этом уравнении разность энергии ионизации первого атома I_1 и энергии сродства к электрону второго атома E_2 выражает энергию образования ионов. Энергия электростатического притяжения ионов представлена отрицательным значением члена e^2/r , а энергия отталкивания — функцией b/r^n (обусловлена взаимодействием заполненных

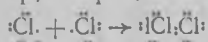
электронных оболочек). Постоянная n определяется сжимаемостью кристаллического вещества и обычно равна 10. Значение b можно рассчитать из равновесного значения энергии (минимум энергии, когда $r = r_0$): $(\partial U / \partial r)_{r=r_0} = 0$ и, следовательно, $e^2/r_0^n - \frac{bn}{r_0^{n+1}} = 0$, откуда $b = e^2 r_0^{n+1} / n$. Используя это значение b , получим энергию молекулы в равновесном состоянии:

$$U = I_1 - E_2 - e^2/r_0 (1 - 1/n). \quad (II.15)$$

Величины, входящие в это уравнение, определяются с помощью спектральных и рентгенографических измерений. Из уравнения видно, что при $n = 10$ величина $(1 - 1/n) = 0,9$. Следовательно, отталкивание уменьшает энергию притяжения ионов примерно на 10%.

Ионы в молекулах не следует рассматривать как абсолютно жесткие (неизменяемые) частицы. Под влиянием внешнего электрического поля электроны и ядра могут смещаться друг относительно друга. В этом случае происходит деформация электронных оболочек и так называемая поляризация ионов. Вещества с чисто ионной связью практически не встречаются. Даже в молекулах типа NaCl, KF невозможно полное разделение зарядов на разных атомах, и, следовательно, связь частично является ковалентной.

§ 8. Теория ковалентной (гомеополярной) связи. Метод валентных связей. Связь называется ковалентной (гомеополярной), если образующие ее атомы обладают близким сродством к электрону. В этом случае не превосходит преимущественной передачи электрона какому-либо атому. Оба валентных электрона в равной степени принадлежат тому и другому атому. Обычно ковалентная связь образуется за счет обобществления электронов, ранее принадлежавших двум отдельным атомам. Например, в процессе взаимодействия атомов



образуется молекула Cl_2 , в которой вокруг каждого атома хлора располагается по восемь электронов. Два из них — общие для обоих атомов — образуют химическую связь $\text{Cl}-\text{Cl}$.

Природа ковалентной связи значительно сложнее, чем ионной, и объясняется лишь на основе квантовой механики; причем строго количественное исследование возможно пока что для простейших молекул (H_2 , H_2^+ и некоторых других). Для сложных соединений решение уравнения Шредингера производится с помощью приближенных методов, дающих чаще всего только качественные результаты.

К наиболее распространенным методам квантовой химии относятся метод валентных связей (электронных пар) и метод молекулярных орбиталей (МО). Конечная цель обоих методов — нахождение энергии и получение из одноэлектронных атомных волновых функций приближенных волновых функций молекул. Значения E и Ψ должны быть такими, чтобы после подстановки уравнение Шредингера превращалось в тождество. Эти методы в ходе математических расчетов широко опираются на данные физико-химических исследований свойств молекул.

Метод валентных связей (ВС) разработан Гейтлером и Лондоном (1927) при изучении строения молекулы водорода. Метод основан на предположении, что химическая связь образуется парой



Рис. 5. Схема взаимодействия ядер и электронов в молекуле водорода

$H_a^- - H_b^+$ и $H_a^+ - H_b^-$ с различным расположением (смещением) электроннй пары. Взаимодействие ядер a и b и электронов 1 и 2 схематически изображено на рис. 5. Так как волновая функция Ψ зависит от координат двух электронов (см. § 1 этой главы), то уравнение Шредингера для такой молекулярной системы принимает вид:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \Psi + (E - E_n) \Psi = 0, \quad (\text{II.16})$$

где ∇_1^2 и ∇_2^2 — операторы Лапласа по координатам (x_1, y_1, z_1) первого электрона и координатам (x_2, y_2, z_2) второго электрона.

С учетом всевозможных взаимодействий микрочастиц в молекуле H_2 потенциальная энергия находится из равенства:

$$E_p = e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right), \quad (\text{II.17})$$

где первые два члена в скобках выражают соответственно энергии взаимного отталкивания ядер и электронов; остальные — энергии притяжения электронов к ядрам.

Точное нахождение болюновой Ψ -функции и минимума полной энергии с помощью уравнений (II.16) и (II.17) невозможно даже для такой простой двухэлектронной системы, как молекула H_2 , поэтому используют приближенный метод решения задачи. В методе Гейтлера и Лондона сначала оценивают волновую функцию и энергию изолированных атомов, а далее переходят к системе из связанных атомов. Представим, что атомы молекулы H_2 удалены на бесконечно большое расстояние ($R \rightarrow \infty$). Тогда каждое ядро связано с одним электроном и энергия системы из двух таких атомов $E = 2E_0$, где E_0 — энергия основного состояния свободного атома водорода.

Обозначим волновые функции двух изолированных атомов φ_a (1) и φ_b (2), где ради краткости введены цифры 1 и 2 вместо x_1, y_1, z_1 для функции φ_a и x_2, y_2, z_2 для функции φ_b . В более строгой теории метода доказывается, что волновая функция Ψ_1 системы из двух несвязанных атомов выражается произведением

$$\Psi_1 = \varphi_a(1) \varphi_b(2).$$

Допустим, что атомы сблизились на расстояние, достаточное для образования химической связи, и что при этом функция Ψ_1 не изме-

нилась и близка к истинной. Однако в новом состоянии принадлежность каждого электрона к любому из ядер равновероятна, т. е. электроны можно «поменять» местами. Для системы, в которой ядро b связано с электроном 1, ядро a — с электроном 2 (рис. 5), волновую функцию следует записать:

$$\Psi_{II} = \varphi_a(2) \varphi_b(1).$$

Вследствие неразличимости электронов в молекуле H_2 функции Ψ_I и Ψ_{II} с одинаковым правом должны входить в Ψ_{\pm} -функцию, описывающую молекулу H_2 , т. е. Ψ_{\pm} -функцию молекулы можно представить в виде линейной комбинации двух атомных функций *

$$\Psi_{\pm} = c_1 \Psi_I + c_2 \Psi_{II}, \quad (II.18)$$

где c_1 и c_2 — некоторые постоянные.

Уравнение (II.18) является общим решением уравнения (II.16). Конкретное его решение состоит в нахождении значений c_1 и c_2 и далее по Ψ_{\pm} приближенного значения энергии E_{\pm} . Искомую Ψ -функцию выбирают с помощью *вариационного метода*. В вариационном методе испытываются путем подстановки в выражение энергетической функции ** пробные функции с одним или несколькими вариационными параметрами c, c_1, c_2, \dots , например, функции вида $\Psi = e^{-cr}$ (см. § 3 этой главы) или $\Psi = c_1 \Psi_I + c_2 \Psi_{II} \dots$, где Ψ_I, Ψ_{II} — независимые друг от друга и известные функции. Пробные функции должны обладать всеми свойствами волновых $\Psi_{n,l,m}$ -функций, т. е. должны зависеть от координат, быть непрерывными, конечными, однозначными и обращаться в нуль на бесконечном расстоянии. Если эти условия нормирования соблюдаются, то приближенное значение энергии будет функцией параметров c, c_1, c_2 . Следовательно, надо подобрать такие значения c, c_1, c_2 , при которых получается наименьшая из всех возможных величина энергии E_{\pm} *** . При этих значениях параметров получается также наилучшая приближенная волновая функция (в нашем случае Ψ_{\pm}). Применение вариационного метода к рассматриваемой задаче показывает, что

$$c_1 = \pm c_2 \text{ и } \Psi_{\pm} = \Psi_I + \Psi_{II}.$$

* В таком приближении вклад ионных структур $H_a^- - H_b^+$, $H_a^+ - H_b^-$ в волновую функцию не учитывается.

** Энергетическая функция \mathcal{E} находится из уравнения Шредингера, преобразованного для приближенных расчетов следующим образом:

$$\mathcal{E} = \int \Psi H \Psi d\tau,$$

где $H = -\hbar^2/8\pi^2 m_e (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 (1/r_{a1} + 1/r_{a2} + 1/r_{b1} + 1/r_{b2} - 1/r_{12} - 1/R)$ называется оператором Гамильтона. Обозначение $H\Psi$ показывает, что оператор Гамильтона действует на функцию Ψ подобно действию оператора Лапласа ∇^2 на функцию Ψ (см. § 1 этой главы).

*** Для этого используют условия

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_2} = 0.$$

Функция $\Psi_+ = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$, не изменяющая знак при перестановке электронов, называется *симметричной*. Меняющая знак функция $\Psi_- = \varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ называется *антисимметричной*.

Выражение для энергии, которая отвечает функции Ψ_{\pm} , имеет вид: *

$$E_{\pm} = 2E_0 + \frac{I+K}{1 \pm S^2}. \quad (\text{II.19})$$

Уравнение (II.19) показывает, как должно изменяться значение полной энергии для симметричной и антисимметричной функций. Величины I , K и S обозначают три интеграла: 1) *кулоновский интеграл* I выражает энергию взаимодействия зарядов при отсутствии обмена электронов между ядрами:

$$I = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) \mathbf{H}^1 \varphi_a(1) \varphi_b(2) dv_1 dv_2,$$

где $\mathbf{H}^1 = (1/R + 1/r_{12} - 1/r_{a2} - 1/r_{b1})$ можно рассматривать как члены гамильтониана, выражающие взаимодействие между атомами; 2) *обменный интеграл* K характеризует уменьшение энергии системы, связанное с обменом электронов местами:

$$K = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) \mathbf{H}^1 \varphi_a(2) \varphi_b(1) dv_1 dv_2;$$

3) *интеграл перекрывания* S отвечает перекрыванию волновых функций соединяющихся атомов:

$$S = \int \varphi_a(1) \varphi_b(1) dv_1 = \int \varphi_a(2) \varphi_b(2) dv_2.$$

Сравнением величин интегралов можно показать, что на расстоянии $R = r_0$ обменный интеграл значительно больше кулоновского по абсолютному значению, $|K| > |I|$; при этом обе величины отрицательны. В этих же условиях безразмерная величина $S \approx 0,6$, а решение уравнения (II.19) дает два значения энергии: $E_+ < 2E_0$ и $E_- > 2E_0$. Следовательно, образование химической связи (минимум энергии E_+) характеризуется функцией Ψ_+ .

Каков же физический смысл функции Ψ_+ ? Чтобы ответить на этот вопрос, обратимся к *принципу Паули*, согласно которому в атоме или молекуле не может быть двух электронов с одними и теми же квантовыми числами n , l , m , т. е. с одинаковыми энергетическими состояниями. Вид волновой Ψ -функции каждого электрона зависит только от трех квантовых чисел n , l , m . Так как при перестановке электронов симметричная Ψ_+ -функция не изменяется, то, казалось бы, состояния этих электронов должны быть неразличимыми, что противоречит принципу Паули. Однако при составлении Ψ_+ -функции не учитывался спин электрона. Очевидно, электроны в молекуле, состояние которых выражается симметричной Ψ_+ -функцией, должны иметь различные

* С соответствующими преобразованиями, приводящими к уравнению (II.19), можно познакомиться в кн. Ч. Коулсона «Валентность», М., «Мир», 1965, с. 132—134.

спиновые квантовые числа — их спины противоположно направлены, или *антипараллельны*. Наоборот, Ψ -функция отвечает состоянию электронов с одинаково направленными, или *параллельными* спинами.

Таким образом, метод ВС приводит к выводу, что основное значение при образовании химической связи имеет обменное взаимодействие зарядов, удовлетворяющее условию антипараллельности спинов электронов. Расчет распределения электронной плотности около ядер атомов показывает, что если электроны имеют антипараллельные спины, то их волновые функции складываются и плотность электронного облака между ядрами возрастает. Сложение волновых функций можно наглядно представить в виде перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов. Наоборот, если электроны имеют параллельные спины, то плотность облака между ядрами падает до нуля — электроны как бы выталкиваются из межъядерного пространства, и химическая связь не образуется.

Метод ВС позволяет решать ряд задач, связанных с изучением молекул. С его помощью получены ценные сведения о строении и свойствах бензола и его соединений, некоторых многоатомных молекул и ионов. Используемые в методе валентные схемы наглядны и близки к классическим химическим формулам. Однако составляющий основу метода принцип обязательного спаривания электронов с антипараллельными спинами справедлив лишь для s -электронов. С точки зрения метода ВС невозможно понять свойства парамагнитных молекул, к которым относится, например, молекула кислорода O_2 , свойства многих сопряженных и ароматических систем, а также большинства неорганических молекул. Встречаются немалые трудности и при решении других задач.

§ 9. Теория ковалентной связи. Метод молекулярных орбиталей (МО). Метод МО начал разрабатываться в 30-х годах XX столетия в работах ряда ученых (Гунд, Малликен и др.). В этом методе каждый электрон рассматривается движущимся в поле всех электронов и всех ядер молекулы. Как и в других методах квантовой химии при этом используется одноэлектронное приближение, согласно которому каждый электрон описывается отдельной волновой функцией, а из них составляется полная волновая функция молекулы. Одновременно учитывается *адиабатическое приближение Борна—Оппенгеймера*; движение электронов молекулы ввиду относительной замедленности колебательных движений массивных ядер рассматривается в поле фиксированных ядер.

Для построения молекулярных орбиталей используется вариант метода, называемый *линейной комбинацией атомных орбиталей* — *молекулярные орбитали* (ЛКАО—МО). В его основе лежит способ получения одноэлектронных молекулярных орбиталей (МО) в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Если по-прежнему для двухатомной молекулы (например, H_2) обозначить волновые функции атомов φ_a и φ_b (атомные орбитали), то в общем виде их линейные ком-

бинации будут описывать движение каждого электрона в молекуле следующим образом: $\Psi_i = \sum c_j \phi_j$, где i — номер МО; j — номер АО; c_j — изменяемые параметры, учитывающие долю каждой из суммируемых орбиталей (находятся из условия минимума энергии).

Для двухатомной молекулы с волновой функцией, симметричной относительно центра молекулы, предыдущее равенство запишется в форме

$$\Psi_1 = \phi_a(1) + \phi_b(1) \text{ — МО первого электрона}$$

$$\Psi_2 = \phi_a(2) + \phi_b(2) \text{ — МО второго электрона}$$

Аналогичным образом изображаются антисимметричные волновые функции: $\Psi_i = \phi_a - \phi_b$, где $i = 1, 2$. Они характеризуют вторую молекулярную орбиталь.

Далее в методе МО допускается, что волновая функция, описывающая состояние многоэлектронной молекулы, может быть представлена как произведение волновых функций одноэлектронных МО. В нашем случае для двухэлектронной молекулы это означает, что $\Psi_1 = \Psi_1 \Psi_2 = [\phi_a(1) + \phi_b(1)] [\phi_a(2) + \phi_b(2)]$.

Таким образом, состояние молекулы H_2 в методе МО определяется совокупностью ряда слагаемых:

$$\Psi_1 = \phi_a(1) \phi_b(2) + \phi_a(2) \phi_b(1) + \phi_a(1) \phi_a(2) + \phi_b(1) \phi_b(2).$$

Сравнение последнего соотношения с применявшимися ранее в методе ВС функциями Ψ_{\pm} показывает, что в методе МО волновая функция Ψ_1 отличается третьим и четвертым членами. Оба эти члена характеризуют случаи, когда два электрона находятся либо у одного, либо у другого ядра, т. е. соответствуют ионным состояниям молекулы $H_a^- H_b$ и $H_a H_b^-$. В действительности роль таких состояний в характеристике МО невелика и составляет около 6% от энергии обменного взаимодействия, которым определяется ковалентная связь.

Последующие расчеты в методе МО, как и в методе ВС, направлены на определение энергии системы (см. § 12 этой главы). Здесь также, как и в методе ВС, получают два значения (уровня) энергии. Первый уровень отвечает соединению атомов и образованию химической связи, поэтому первая орбиталь называется *связывающей*. Второй уровень характеризует отталкивание, и соответствующая орбиталь называется *антисвязывающей*, или *разрыхляющей*. Схема образования химической связи в молекуле H_2 в методе МО изображена на рис. 6. На рисунке показано, что образование химической ковалентной связи происходит за счет спаривания двух электронов с противоположной ориентацией спинов. Ячейка, соответствующая состоянию этих электронов, расположена ниже ячеек АО, так как энергия МО Ψ_1 меньше, чем у исходных АО. В то же время энергия МО Ψ_2 больше и ячейка свободна от электронов. При возбуждении молекулы и появления на верхней МО так называемых разрыхляющих электронов система распадается на отдельные атомы.

Для составления схем образования химических связей более сложных молекул необходимо руководствоваться рядом положений. Во-первых, принцип построения АО повторяет картину заполнения элект-

ронных оболочек в атомах. В соответствии с принципом Паули и правилом Гунда * заполнение электронами начинается с низшей АО.

В образовании химической связи участвуют лишь валентные электроны. Во-первых, число МО в сложной молекуле увеличивается пропорционально числу атомов в молекуле. Так, если при сближении двух атомных орбиталей образуются две МО (связывающая и антисвязывающая), то в общем случае при использовании N АО образуется N МО. Из них всегда $N/2$ являются связывающими МО и $N/2$ — разрыхляющими МО. Кратность связи устанавливается избытком числа связывающих электронов (т. е. разностью между количеством связывающих и разрыхляющих электронов), поделенной на 2.

Рассмотрим более сложный случай образования МО на примере молекулы кислорода (рис. 7). Здесь два разрыхляющих электрона расположены на дважды вырожденном ** уровне π^*2p . В соответствии с правилом Гунда они неспарены и имеют параллельные спины.

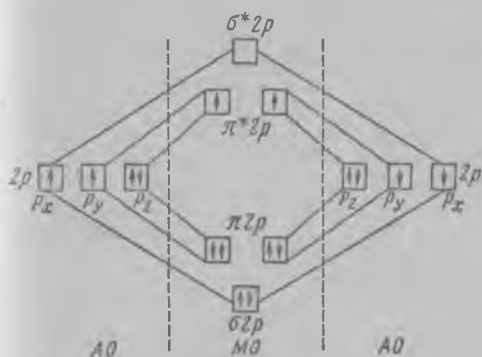


Рис. 7. Схема образования МО в молекуле O_2 :

σ^*2p — разрыхляющая МО σ -типа; π^*2p — разрыхляющая МО π -типа

Метод МО широко используется для изучения химических свойств и реакционной способности простых и сложных соединений. Он, в частности, применяется при исследовании молекул с сопряженными связями, а также при описании свойств многих неорганических соединений.

* Напомним, что согласно правилу Гунда в основном состоянии подуровни p , d , f заполняются так, чтобы на них находилось максимальное число холостых электронов.

** Вырожденными называются эквивалентные орбитали с одинаковым уровнем энергии.

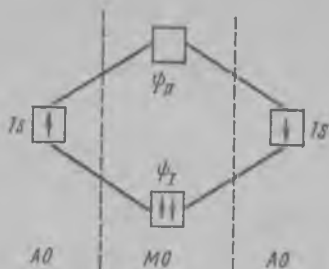


Рис. 6. Схема образования ковалентной связи в молекуле H_2 :

ψ_I — связывающая орбиталь;
 ψ_{II} — разрыхляющая орбиталь

В соответствии с правилом Гунда они неспарены и имеют параллельные спины. Подсчет кратности связи дает валентность 2, однако из рисунка видно, что обычно принимаемая валентная схема $O=O$ неверна. В действительности в молекуле O_2 в основном ее состоянии двойная связь образуется из трехкратной за счет ее разрыхления двумя электронами. Отсюда видно, что молекула O_2 имеет два свободных электрона. Следовательно, кислород должен обладать парамагнитными свойствами. Этот вывод вполне согласуется с опытом.

§ 10. II-Электронное приближение в методе МО. Простой метод Хюккеля. Основная квантово-механическая задача изучения молекул состоит в нахождении приближенных волновых функций молекулы и значений энергии, наиболее близких к величинам Ψ и E — собственным корням уравнения Шредингера. Если известны строение молекулы (межъядерные расстояния, углы между связями) и атомные орбитали (АО) входящих в молекулу атомов, то эта задача решается следующим образом. Запишем волновую функцию в форме ЛКАО: $\Psi = \sum_1^n c_i \varphi_i$, где φ_i — обозначают АО; c_i — вариационные параметры; n — количество комбинируемых функций φ .

При интегрировании этих функций по всему объему уравнение для энергии МО примет вид:

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dv / \int \Psi^* \Psi dv. \quad (II.20)$$

После подстановки в него значений Ψ в общем случае получим:

$$\sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n c_i c_k (H_{ik} - E S_{ik}) = 0, \quad (II.21)$$

где $H_{ik} = \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_k dv$ и $S_{ik} = \int \varphi_i^* \varphi_k dv$.

Дифференцируя уравнение (II.21) по c_k при условии постоянства остальных коэффициентов и учитывая, что H_{ik} и S_{ik} — постоянные, имеем:

$$\sum_1^n c_i H_{ik} - \sum_1^n c_i E S_{ik} - \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n c_i c_k S_{ik} \frac{\partial E}{\partial c_k} = 0.$$

Для минимального значения энергии $\partial E / \partial c_k = 0$ и, следовательно:

$$\sum_1^n c_i (H_{ik} - E S_{ik}) = 0. \quad (II.22)$$

При варьировании каждого из коэффициентов c_k получим n уравнений вида (II.22), называемых *вековыми уравнениями*. Система из n одноатомных линейных уравнений с n неизвестными (коэффициентами c_i) имеет решения, отличные от нуля, только в том случае, если определитель (детерминант), составленный из их коэффициентов, равен нулю, т. е.

$$|H_{ik} - E_{ik} S_{ik}| = 0.$$

Такой определитель также называют вековым. Он представляет собой полином степени n относительно энергии E . Все n его корней характеризуют значения E , причем наименьший корень дает наилучшее приближенное значение энергии основного состояния. Вариационные коэффициенты c_i определяются подстановкой наименьшего корня в систему вековых уравнений и ее последующим решением.

В зависимости от природы химических соединений и задач квантовой химии используются различные полуэмпирические методы рассмотрения σ - и π -электронных систем. Расчет σ -электронной структуры

значительно более сложный, чем расчет π -систем. В настоящее время накоплен обширный материал, относящийся к расчетам свойств молекул с нелокализованными π -связями. В основном эти результаты получены с помощью так называемого *простого метода Хюккеля*.

В методе Хюккеля задача о движении n π -электронов сводится к одноэлектронной задаче для каждого из n π -электронов. Влияние электронов заполненных оболочек учитывают при выборе эффективного заряда $Z_{эф}$ в атомных функциях ϕ . Одновременно делается ряд упрощающих предположений: 1) пренебрегают электрон-электронным взаимодействием, что позволяет рассматривать как параметры $H_{ii} = \alpha$ (так называемые *кулоновские интегралы*) и $H_{ik} = \beta$ (*резонансные интегралы*); 2) предполагается также, что интегралы перекрывания $S_{ik} = 0$ ($i \neq k$), а параметры $\beta_{ik} = \text{const}$ для любых соседних атомов и $\beta_{ik} = 0$ для несоседних атомов. Возможность приравнять S_{ik} нулю обусловлена тем, что химическая связь возникает не только в результате перекрывания АО, но и вследствие еще большей роли эффекта, выражаемого обменным интегралом.

Рассмотрим квантовомеханический расчет молекулы бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. В молекуле имеется 22 валентных электрона. Из них 18 образуют 9 σ -связей: 3C—C и 6C—H, которые составляют так называемый *σ -остов* молекулы. Все эти электроны являются локализованными и в каждой отдельной связи ведут себя независимо от электронов других σ -связей. В простом методе Хюккеля такими электронами пренебрегают. Таким образом, задача сводится к рассмотрению поведения оставшихся четырех π -электронов; они описываются с помощью МО, состоящих исключительно из АО $2p_z$ -типа *.

АО четырех атомов углерода (рис. 8) обозначим $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$. Тогда МО в приближении ЛКАО выражается в виде:

$$\Psi = \sum_{i=1}^4 c_i \phi_i = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4. \quad (\text{II.23})$$

Используя уравнение (II.23) и уравнение (II.20), в котором H представляет одноэлектронный гамильтониан, придем к выражению:

$$E \int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4)^2 dv = \int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4) H (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4) dv. \quad (\text{II.24})$$

Преобразование скобки в левой части равенства с учетом ранее сделанных предположений и обозначений интегралов, а именно: $\int \phi_i^2 dv = 1$

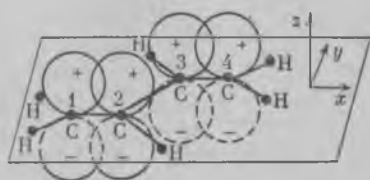


Рис. 8. σ - и π -связи в молекуле бутадиена:

1, 2, 3, 4 — номера атомов углерода

* В этом приближении не существует разницы между уравнениями для *цис*- и *транс*-бутадиена.

(нормировочные интегралы), $S_{ik} = \int \varphi_i \varphi_k dv = 0$, сводит эту часть уравнения (II.24) к виду:

$$\int \Psi^2 dv = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2. \quad (\text{II.25})$$

В то же время, если учесть, что в правой части равенства $H_{11} = \int \varphi_1 H \varphi_1 dv = \alpha$; $H_{12} = \int \varphi_1 H \varphi_2 dv = \beta$; $H_{13} = \int \varphi_1 H \varphi_3 dv = 0$ и т. д., то получим соотношение:

$$\int \Psi H \Psi dv = (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2) \alpha + 2(c_1 c_2 + c_2 c_3 + c_3 c_4) \beta.$$

В итоге уравнение (II.20) приобретает вид:

$$E = \alpha + 2 \frac{(c_1 c_2 + c_2 c_3 + c_3 c_4)}{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)} \beta. \quad (\text{II.26})$$

Дифференцируя уравнение (II.26) поочередно по каждому коэффициенту c_i и используя условие $\partial E / \partial c_i = 0$, получим систему четырех искомых уравнений. Действительно, дифференцирование по c_1 равенства (II.26) дает:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 2\beta \left[\frac{c_2(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2) - 2c_1(c_1 c_2 + c_2 c_3 + c_3 c_4)}{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)^2} \right] = 0,$$

откуда из числителя:

$$c_1 c_2 + c_2 c_3 + c_3 c_4 = \frac{c_2}{2c_1} (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)$$

и далее

$$E = \alpha + \frac{2\beta c_2 (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)}{2c_1 (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)} = \alpha + \frac{c_2}{c_1} \beta$$

или

$$c_1 (\alpha - E) + c_2 \beta = 0.$$

Аналогично, определив производные $\partial E / \partial c_2$, $\partial E / \partial c_3$ и $\partial E / \partial c_4$, получим соответствующие уравнения:

$$c_1 \beta + c_2 (\alpha - E) + c_3 \beta = 0; \quad c_2 \beta + c_3 (\alpha - E) + c_4 \beta = 0; \quad c_3 \beta + c_4 (\alpha - E) = 0.$$

Поделив все члены системы уравнений на β и используя обозначение $(\alpha - E) / \beta = x$, придем к системе вековых уравнений в окончательной форме:

$$\left. \begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0; & c_1 + c_2 x + c_3 &= 0; \\ c_2 + c_3 x + c_4 &= 0; & c_3 + c_4 x &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.27})$$

Решение определителя такой системы приводит к искомому уравнению, т. е.:

$$\left. \begin{array}{cccc} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{array} \right| = x^4 - 3x^2 + 1 = 0.$$

Отсюда находят 4 корня уравнения: $x_1 = -1,618$; $x_2 = -0,618$; $x_3 = 0,618$; $x_4 = +1,618$. Таким образом, становятся известными

все уровни энергии, поскольку $E = \alpha - x\beta$, а именно:

$$E_1 = \alpha + 1,618\beta; E_2 = \alpha + 0,618\beta;$$

$$E_3 = \alpha - 0,618\beta; E_4 = \alpha - 1,618\beta.$$

Так как резонансный интеграл β отрицателен, энергия наинизшего уровня равна E_1 , следующего E_2 и т. д. В соответствии с принципом Паули из 4-х π -электронов бутадиена 2 электрона занимают уровень с энергией E_1 , 2 электрона — уровень с E_2 (рис. 9). Полная энергия четырех электронов на уровнях E_1 и E_2 составляет: $E_\pi = 2(E_1 + E_2) = 4\alpha + 4,472\beta$. Для нахождения МО следует использовать систему вековых уравнений и условие нормировки $\int \psi^2 dv = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$. После подстановки в систему уравнений одного из рассчитанных значений $x = -1,618$, получим ряд равенств:

$$c_2 = 1,618c_1;$$

$$c_3 = -c_1 + 1,618c_2 = 1,618c_1;$$

$$c_3 = 1,618c_4; c_4 = c_1.$$

Их совместное решение дает $c_1 = \pm 0,372$. Ввиду того что знак

волновой функции выбирается произвольно, примем $c_1 = 0,372$, и тогда искомая функция запишется следующим образом:

$$\Psi_1 = 0,372\varphi_1 + 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 + 0,372\varphi_4.$$

Аналогичные вычисления для других значений (т. е. $x = -0,618$; $+0,618$; $+1,618$) дают:

$$\Psi_2 = 0,602\varphi_1 + 0,372\varphi_2 - 0,372\varphi_3 - 0,602\varphi_4;$$

$$\Psi_3 = 0,602\varphi_1 - 0,372\varphi_2 - 0,372\varphi_3 + 0,602\varphi_4;$$

$$\Psi_4 = 0,372\varphi_1 - 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 - 0,372\varphi_4.$$

Квадрат каждой орбитали представляет собой распределение электронной плотности по всей молекуле; между атомами, для которых Ψ и Ψ^2 обращаются в нуль, связь не образуется. В основном состоянии (отвечает конфигурации $\Psi_1^2\Psi_2^2$) π -электроны заполняют связывающие орбитали (рис. 10). Если волновая функция меняет знак, то возникает узел. Чем больше узлов, тем выше энергия уровня, а орбитали становятся разрыхляющими.

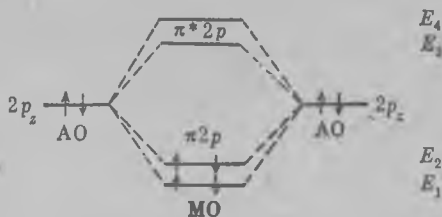


Рис. 9. Схема образования МО в молекуле бутадиена (σ МО не показаны)

§ 11. Молекулярная диаграмма. Основные результаты расчетов по методу Хюккеля обычно представляют в виде *молекулярных диаграмм*, на которых отражаются данные о порядках (кратности) связей между атомами, указываются индексы свободной валентности и заряды атомов. В отличие от классической химии, где порядок связи — всегда целое число, в квантовой химии допускается существование связей любых порядков, включая и дробные. Порядок связи P характери-

зается вкладом соседних атомов в перекрывание орбиталей. По Коулсону для π -электронной связи он определяется уравнением:

$$p_{ik} = \sum N c_i c_k, \quad (II.28)$$

где N — число электронов на данной занятой орбитали; c_i и c_k — коэффициенты при ϕ_i в выражении для Ψ_i ; суммирование ведется по всем занятым молекулярным орбиталям.

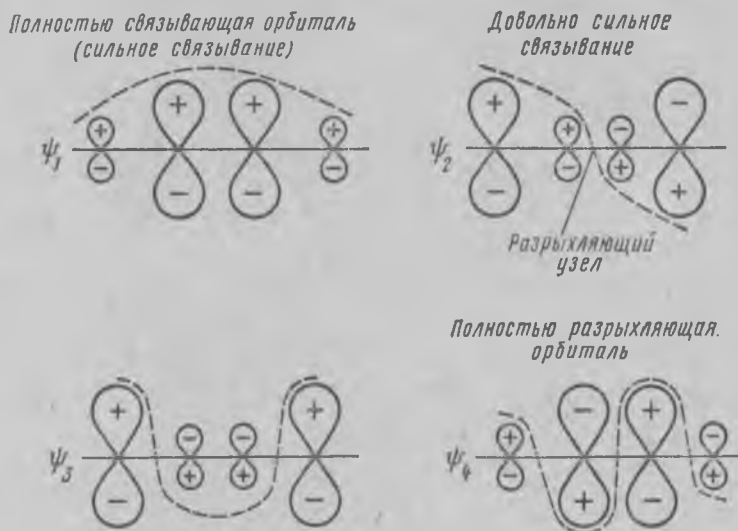


Рис. 10. Ψ_i -Функции молекулы бутадиена

Так как для связи C_1-C_2 в бутадиене величины Ψ_1 соответствуют $c_{11} = 0,37$; $c_{21} = 0,60$ и Ψ_2 — значения $c_{12} = 0,60$; $c_{22} = 0,37$, то порядок связи $p_{12} = 2 \cdot 0,37 \cdot 0,60 + 2 \cdot 0,60 \cdot 0,37 = 0,89$. Аналогично для связи C_2-C_3 $p_{23} = 2 \cdot 0,6 \cdot 0,6 - 2 \cdot 0,37 \cdot 0,37 = 0,45$.

Переменные порядки π -связей имеют значения от 0 до 1. Если принять, что порядок σ -связей равен 1, то полные порядки связей выражаются для рассматриваемых случаев числами 1,89 и 1,45. Чем выше порядок связи, тем прочнее, при прочих равных условиях, данная связь. Существует определенная взаимосвязь между порядком и длиной связей, сведения о которых можно найти в некоторых руководствах *.

Реакционную способность молекул можно характеризовать с помощью индексов свободной валентности и распределения зарядов (полный π -электронный заряд на атоме). Индекс определяется выражением:

$$F_i = n_{\text{макс}} - n_i,$$

где $n_i = \sum p_{ik}$ — сумма порядков всех подвижных связей, исходящих из атома i , а $n_{\text{макс}}$ — максимальное значение такой суммы для атома C органических соединений, равное 4,73 (учет σ - и π -связей).

* См. например: М. Дьюар. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М., «Мир», 1972 г., гл. 10.

Используя приведенные соотношения для бутадиена, получим:

$$F_1 = F_4 = 4,73 - (1,89 + 2) = 0,84;$$

$$F_2 = F_3 = 4,73 - (1,89 + 1,45 + 1) = 0,39.$$

Эти величины объясняют, почему в реакциях с неполярными молекулами, свободными радикалами наиболее реакционноспособными являются атомы 1 и 4, а не 2 и 3. В таких реакциях основное значение имеет не величина заряда, а индекс свободной валентности. Хотя в сопряженных системах типа молекулы бутадиена π -электроны находятся в поле всего ядерного остова молекулы, заряд каждого электрона распределяется по всем атомам, в соответствии с вероятностью пребывания электрона около каждого атома. В связи с этим π -электронный заряд атома q_k определяется квадратом коэффициента c_{ik} для $2p$ -орбитали данного атома, т. е.

$$q_k = \sum_i N_i c_{ik}^2,$$

где N_i — число электронов на занятой МО Ψ_i .

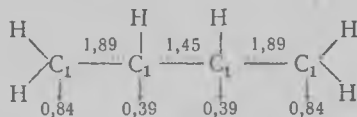
Суммирование ведется по занятым МО, что дает величину полного π -электронного заряда на соответствующем атоме k . Для бутадиена, например:

$$q_1 = 2c_{11}^2 + 2c_{12}^2 = 2(0,37)^2 + 2(0,60)^2 = 1,0;$$

$$q_2 = 2c_{12}^2 + 2c_{22}^2 = 2(0,60)^2 + 2(0,37)^2 = 1,0.$$

В силу симметрии атомы 3 и 4 имеют те же заряды, что и атомы 2 и 1, и, следовательно, π -электронный заряд на всех атомах углерода одинаков.

Напишем теперь молекулярную диаграмму бутадиена. Она представляет собой структурную формулу соединения, на которой указаны порядки связей (цифрами вдоль связи), заряды атомов (около каждого атома) и свободные валентности (стрелки с числами):



Следует подчеркнуть, что метод Хюккеля не применяется для вычисления каких-либо индивидуальных характеристик различных молекул. Он позволяет устанавливать лишь связь между экспериментальными данными для классов родственных соединений (через энергетические параметры α и β , которые меняются от соединения к соединению).

§ 12. Межмолекулярные силы взаимодействия. Между насыщенными и в целом электронейтральными молекулами в газах, жидкостях и твердых телах действуют одновременно силы отталкивания и притяжения. Относительная интенсивность этих сил в значительной мере определяет физико-химические свойства веществ. Сила отталкивания в твердых и жидких телах определяет их малую сжимаемость. Притяжение приводит к конденсации молекул газов, образованию молеку-

лярных кристаллов, ассоциации однотипных молекул, является причиной адсорбции и т. д. В газах и жидкостях мерой их взаимного притяжения (или мерой внутреннего давления) считается величина a/v^2 из уравнения Ван-дер-Ваальса. Поэтому силы межмолекулярного притяжения называют также *ван-дер-ваальсовыми силами*. Силы отталкивания возникают в результате взаимодействия заполненных электронных оболочек и, следовательно, зависят от их строения; они дей-

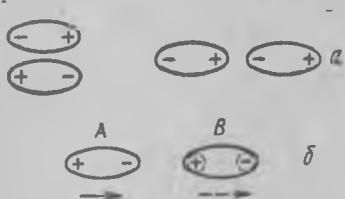


Рис. 11. Взаимодействие диполей:

a — ориентационное взаимодействие; b — индукционное взаимодействие

ствуют на малых расстояниях. В общем случае энергия отталкивания определяется соотношением:

$$E = Ar^{-n}, \quad (11.29)$$

где r — расстояние между взаимодействующими частицами; n и A — эмпирические константы, причем наиболее часто принимают $n = 12$. Отсюда видно, что взаимное отталкивание быстро убывает с увеличением расстояния.

Теоретически лучше изучены силы притяжения. Известно, что молекулы обладают постоянной или легко наводимой полярностью. Если молекулы являются по своей природе постоянными электрическими диполями, они стремятся к притяжению, которое возможно только при определенной ориентировке молекул (рис. 11, a). Энергия такого ориентационного взаимодействия определяется равенством

$$E_0 = -\frac{2\mu_1\mu_2}{3kTr^3}, \quad (11.30)$$

в котором μ_1 и μ_2 — величины дипольных моментов молекул; r — расстояние между молекулами, а знак минус указывает на уменьшение энергии системы.

Если молекула B не полярна, но способна к поляризации при контакте с молекулой-диполем A (рис. 11, b), то в ней возникает индуцированный (наведенный) диполь того же направления и с тем большим моментом, чем выше поляризуемость α . Энергия индукционного взаимодействия E_{ii} определяется равенством

$$E_{ii} = \frac{1}{r^6} (\mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1). \quad (11.31)$$

Взаимное притяжение неполярных и слабо поляризуемых молекул почти полностью определяется *дисперсионным взаимодействием*. Его природа вскрыта с помощью квантовой механики и объясняется образованием мгновенных диполей в атомах и молекулах, возникающих при отклонении электронов от состояния равновесия в процессе их вращения вокруг ядра. Энергия дисперсионного взаимодействия зависит от величин, входящих в следующее уравнение:

$$E_d = \frac{3h}{2} \frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6} \frac{I_2I_1}{I_2+I_1}, \quad (11.32)$$

где I_i — потенциал ионизации i -го атома или молекулы.

В отличие от ориентационного и индукционного эффектов дисперсионные силы обладают свойством аддитивности (т. е. суммируются). Поэтому они могут иметь большое значение и часто играют основную роль в межмолекулярном взаимодействии. Только в случае больших диполей ориентационные силы оказываются преобладающими. Об относительном вкладе E_0 , $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{д}}$ для одинаковых молекул ряда веществ дает представление табл. 2.

Таблица 2

Величины ван-дер-ваальсовых сил

Молекулы	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	$\alpha \cdot 10^{24}$, м ³ /молекула	$E_0 r^6$	$E_{\text{и}} r^6$ (Дж·см ⁶)·10 ⁷	$E_{\text{д}} r^6$
CO	0,12	1,99	0	0	67,5
HI	0,38	5,4	0,35	1,68	382
HBr	0,78	3,58	6,2	4,05	176
NH ₃	1,50	2,21	84	10	93
H ₂ O	1,84	1,48	190	10	47

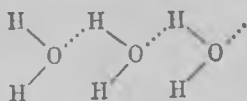
Силы Ван-дер-Ваальса проявляются на малых расстояниях ($3-5 \cdot 10^{-8}$ см) и быстро убывают с ростом расстояния. Их энергия имеет порядок величины 0,4—4,2 кДж/моль, т. е. она гораздо меньше энергии внутримолекулярных сил.

Соотношения (II.30), (II.31), (II.32) можно, как и энергию отталкивания (II.29), свести к выражениям типа $E_i = -Br^{-m}$, где $m = 6$ и B — константы, определяемые природой взаимодействующих молекул. Тогда полную энергию можно представить уравнением

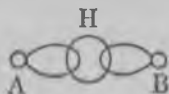
$$E = E_{\text{оттлк}} + E_{\text{притяж}} = Ar^{-12} - Br^{-6}$$

часто называемым $(12 \div 6)$ -потенциалом, или *потенциалом Леннарда — Джонса*, в котором $E_{\text{притяж}} = E_0 + E_{\text{и}} + E_{\text{д}}$.

13. Водородная связь. Особый вид связи — водородная связь — наблюдается при взаимодействии атома водорода с атомами сильно электроотрицательных элементов (F, O, N, реже Cl и S). Природа водородной связи до конца не выяснена. Она не является ни ковалентной, ни ионной. Некоторые исследователи считают, что ее природа ближе к природе межмолекулярных сил притяжения. Однако в действительности водородная связь не может быть сведена к ван-дер-ваальсовым силам, так как очевиден и ее электростатический характер. Она образуется вследствие притяжения между ковалентно связанным атомом водорода (протон) и свободными электронами электроотрицательного атома другой молекулы, как это видно на примере молекулы воды



При образовании связи водород ведет себя как двухвалентный элемент. Пользуясь терминологией орбиталей, можно сказать, что протон принимает участие в образовании многоцентровой орбитали, охватывающей атомы АНВ



Длина водородной связи ($\text{O} \cdots \text{H}$) в воде составляет $1,76 \text{ \AA}$ и заметно превосходит длину ковалентной связи $\text{O}-\text{H}$ ($0,96 \text{ \AA}$). Энергия водородной связи сравнительно невелика $20-42 \text{ кДж/моль}$.

Водородная связь возникает в веществах независимо от их агрегатного состояния. Образующие водородную связь атомы стремятся располагаться прямолинейно и дать по возможности наибольшее число взаимных связей. Так, в структуре кристаллов воды каждая молекула воды образует четыре водородных связи с соседними молекулами. Тетраэдрическая структура льда характеризуется неплотной упаковкой частиц и определяет его аномальные физические свойства. При таянии льда рвется около 15% водородных связей и наблюдается переход к более компактной упаковке молекул. При нагревании воды до 40°C рвется около половины водородных связей. В парах воды эти связи практически полностью исчезают.

Г Л А В А III

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

§ 1. Химические и физические методы изучения молекул. В создании правильных представлений о строении и свойствах молекул химические методы исследования играют главную роль. На основании элементарного анализа устанавливается эмпирическая формула вещества, а строение подтверждается в ходе исследования характерных для данного вещества химических реакций. Наряду с химическими методами исследования все большее значение приобретают физические методы. Их широкое использование обусловлено рядом преимуществ, например, физические методы, как правило, не вызывают каких-либо изменений в строении молекул изучаемых веществ, они значительно сокращают время и путь исследования. Когда же устанавливаются тонкие различия в структуре молекул (различия в характере связей, реакционной способности групп и атомов, внутримолекулярные превращения и т. п.), физические методы оказываются незаменимыми и единственно возможными методами изучения. В химии используется большое количество физических методов, основанных на зависимости разнообразных физических (электрических, оптических, магнитных и др.) свойств от химической структуры молекул. Ниже в краткой форме рассматривается сущность ряда наиболее разработанных физических методов и их применение для изучения строения молекул.

§ 2. Дипольные моменты. Электрические заряды в молекулах при взаимодействии друг с другом или под действием внешнего электрического поля могут располагаться неравномерно. Если центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают, молекула называется полярной. Характеристикой полярности является

величина дипольного момента $\mu = e l$. За единицу измерения дипольного момента принимается 1 дебай (1D) — значение μ , равное 10^{18} э.ст. ед \times см (или в системе СИ величина $10^{19} \cdot 10^{-10} = 10^{-20}$ Кл \cdot м, поскольку заряд электрона $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл, а линейные размеры молекул $l = 10^{-10}$ м). Так как электрический дипольный момент — строго направленная величина, то суммарный дипольный момент единицы объема вещества (1 м^3 или 1 см^3) выражается вектором P и называется *удельной поляризацией*. Поляризация одного моля вещества называется *молекулярной поляризацией* P . В зависимости от природы химических связей в молекулах поляризация может происходить как за счет ориентации молекул в силовом поле, так и за счет возникновения дополнительного индуцированного дипольного момента $\mu_{\text{и}}$. Для не очень сильных полей $\mu_{\text{и}}$ пропорционален напряженности поля E , т. е. $\mu_{\text{и}} = \alpha E$, где α — коэффициент пропорциональности, называемый *поляризуемостью*. Таким образом, величина P складывается из индукционной $P_{\text{и}}$ и ориентационной P_0 поляризации: $P = P_{\text{и}} + P_0$, причем $P_{\text{и}} = P_{\text{э}} + P_{\text{а}}$. Последнее равенство означает, что в сложных молекулах возможны смещения не только электронов, но и ядер, а следовательно, поляризуемость $\alpha_{\text{и}}$ в таких случаях должна складываться из электронной и атомной, т. е. $\alpha_{\text{и}} = \alpha_{\text{э}} + \alpha_{\text{а}}$; таким образом, общая поляризуемость равна $\alpha = \alpha_{\text{э}} + \alpha_{\text{а}} + \alpha_0$. Молекулярная поляризация, дипольный момент и общая поляризуемость связаны друг с другом *уравнением Дебая*

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (\text{III.1})$$

в котором ϵ — диэлектрическая постоянная; M — молекулярная масса вещества; d — его плотность; N — число Авогадро; k — постоянная Больцмана; T — температура, K . По уравнению Дебая можно определить α и μ по известным значениям ϵ , M и d .

Как показывает опыт, в электростатическом поле все молекулы по их поведению делятся на две группы. Поляризация молекул некоторых веществ (H_2O , HCN , HCl и др.), имеющих сравнительно большие ϵ и P , зависит от температуры, она уменьшается с ростом температуры. Молекулы этих веществ не имеют центра симметрии зарядов и являются *постоянными диполями*. Для молекул с постоянным дипольным моментом поляризация P в уравнении Дебая — линейная функция от $1/T$:

$$P = a + \frac{b}{T},$$

где $a = \frac{4}{3} \pi N \alpha$ и $b = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3k}$.

Вещества второго типа имеют симметричные молекулы (O_2 , CO_2 , CS_2 , молекулы многих углеводородов и др.). Сами по себе подобные молекулы не являются диполями ($\mu = 0$), но в электрическом поле они приобретают *индуцированный дипольный момент*. Поляризация молекул этого типа не зависит от температуры.

На рис. 12 графически представлена зависимость P от $1/T$. Для случая молекул с постоянным дипольным моментом (прямая 1 на рис. 12)

отрезок ординаты $OA = a$ определяет поляризуемость α , а $\operatorname{tg} \beta = b$ — величину дипольного момента μ .

Постоянный дипольный момент двухатомной молекулы определяется полярностью ее единственной связи. В свою очередь, электрическая

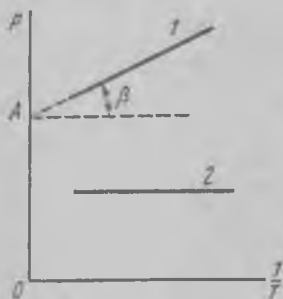


Рис. 12. Зависимость молекулярной поляризации от обратной температуры:

1 — для молекул с постоянным дипольным моментом; 2 — для бездипольных молекул

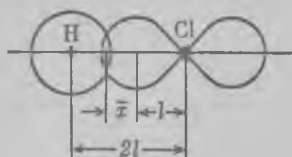


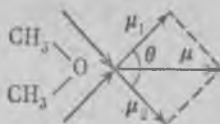
Рис. 13. Схема, объясняющая происхождение гомеоплярного диполя

асимметрия связи обусловлена следующими факторами: 1) смещением к более электроотрицательному атому центра тяжести заряда связывающих электронов (ионность связи); 2) асимметрией атомной орбитали (АО) и несвязывающей пары электронов вследствие гибридизации; 3) появлением гомоплярного диполя из-за различия в размерах взаимодействующих АО. Рис. 13 поясняет схему образования гомеоплярного диполя молекулы HCl . Видно, что вследствие различной формы s - и p -орбиталей центр тяжести заряда e в области перекрывания смещен в сторону атома водорода на величину x и, следовательно, $\mu = 2ex$. Вклад каждого из указанных факторов в величину дипольного момента связи может быть учтен на основе теории МО. Эта оценка позволяет лучше понять свойства изучаемых молекул.

Дипольный момент сложных молекул определяется дипольными моментами всех связей и расположением связей в молекуле. Приблизительно он равен векторной сумме дипольных моментов связей. При суммировании условно принимается, что вектор момента имеет направление от центра положительных к центру отрицательных зарядов. По величине постоянного дипольного момента можно судить о размере молекулы и о величине валентных углов.

Рассмотрим формулу диметилового эфира. Группы CH_3 в формуле диметилового эфира по отношению к центральному атому кислорода могут располагаться двояко: 1) в виде линейной структуры: $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ и 2) в виде изогнутой цепи:

—CH_3 и $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$

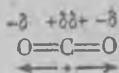


По закону параллелограмма сил суммарный момент определяется соотношением:

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta.$$

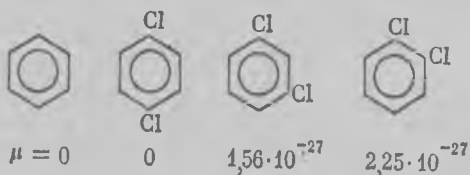
Так как экспериментальное значение $\mu = 1,3 \cdot 10^{-27}$ Кл·м, то молекула диметилового эфира не может иметь линейное строение ($\mu = 0$) и ей должна быть приписана вторая структура. Учитывая, что дипольный момент группы CH_3O равен $\mu_1 = \mu_2 = 1,2 \cdot 10^{-27}$ Кл·м, и принимая угол между двумя связями C—O равным 111° , получаем путем расчета $\mu = 1,35 \cdot 10^{-27}$ Кл·м, что практически соответствует опыту.

Для молекулы CO_2 найденное опытным путем значение $\mu = 0$ указывает на единственно возможное расположение всех трех атомов:

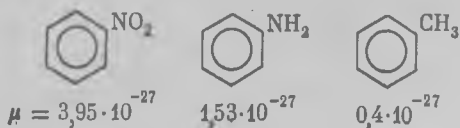


Два равных вектора, суммируясь, полностью компенсируют друг друга. В то же время каждая из двух связей $\text{C}=\text{O}$ в молекуле CO_2 полярна из-за некоторой смещенности электронной пары в сторону одного из атомов. Частичная заряженность таких атомов условно обозначается символами $+\delta$ и $-\delta$ (так называемые остаточные заряды). Ориентировочные величины остаточных зарядов подсчитаны для наиболее распространенных связей в органических соединениях. Для связи $\text{C}=\text{O}$ $\delta = 0,4$, т. е. составляет лишь меньшую часть от заряда электрона.

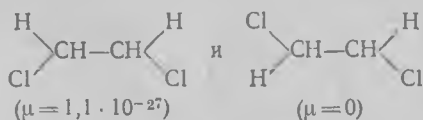
Дипольный момент химических соединений зависит от положения атомов в молекулах. Например, у производных бензола он заметно растет с увеличением асимметрии молекул



Дипольный момент бензола изменяется и при замене атомов водорода на группы различной полярности



Изменение дипольного момента происходит также у молекул, в которых наблюдается внутреннее вращение частей относительно единичных связей. Характерными примерами такого рода являются изомеры 1,2-дихлорэтана



иллюстрирующие различие между *цис*- и *транс*-положениями.

При изучении структуры соединений большое значение имеют закономерности в изменениях дипольных моментов молекул, обусловленные наличием определенных взаимодействий между атомами и связями. По ним можно судить о распределении зарядов в разных частях молекулы, о типе химической связи. В настоящее время дипольные моменты определены для большого числа веществ и широко используются в химии наряду с другими справочными величинами.

§ 3. Молекулярная рефракция. Световые волны имеют большую частоту колебаний, в их электромагнитном поле постоянный диполь полярной молекулы не успевает ориентироваться за время одного колебания ($\sim 10^{-13}$ с), а ядра атомов не успевают сместиться в сторону от центра сосредоточения положительных зарядов. Поэтому в уравнении $P = P_{\text{в}} + P_{\text{а}} + P_0$ два последних члена равны нулю и молекулярная поляризация определяется индукционной (электронной) поляризацией $P = P_{\text{э}}$. В этом случае электронная поляризация молекулы представляет собой изменение состояния электронных облаков, образующих химические связи между атомами. Величина $P_{\text{э}}$ — важная молекулярная постоянная, ее называют молекулярной рефракцией и обозначают $R_{\text{м}} = P_{\text{э}}$.

Из электромагнитной теории света Максвелла известно, что для длин волн, сильно удаленных от области их поглощения молекулами вещества, справедливо равенство $n^2 = \epsilon$, где n — показатель преломления света для определенных длин волн. Отсюда уравнение (III.1) преобразуется в следующее:

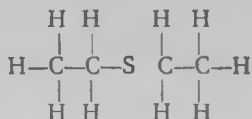
$$R_{\text{м}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_{\text{э}}. \quad (\text{III.2})$$

Из уравнения (III.2) видно, что $R_{\text{м}}$ имеет размерность объема, а это значит, что молекулярная рефракция выражает объем всех молекул, содержащихся в моле вещества, и характеризует поляризуемость всех содержащихся в нем электронов. Молекулярная рефракция практически не зависит от температуры и от агрегатного состояния вещества. В отличие от дипольного момента она является скалярной величиной.

Молекулярные рефракции соединений могут быть представлены аддитивно, т. е. как суммы рефракций составных частей молекулы (правило аддитивности). В качестве последних можно рассматривать связи или атомы (ионы). Подлинный физический смысл имеют рефракции связей, так как поляризуемое электронное облако в химическом соединении принадлежит связи, а не отдельным атомам. Для гомеоплярных соединений при расчетах чаще используют атомные рефракции, а при расчетах ионных соединений — ионные рефракции.

Аддитивность рефракций широко применяется как простой и надежный способ проверки правильности предполагаемого строения молекулы. При этом поступают так: рассчитывают по правилу аддитивности теоретическое значение рефракции для каждой возможной структуры и сравнивают его с рефракцией данного вещества, найденной опытным путем. Для определения экспериментального значения $R_{\text{м}}$ практически приходится находить лишь величины n и d в уравнении (III.2). Напри-

мер, опытное значение R_M диэтилсульфида равно 28,54. Теоретическое значение R_M рассчитывается исходя из предполагаемой структурной формулы



Используя величины рефракций связей (табл. 3), получим следующее значение R_M :

$$R_M = 2R_{\text{C}-\text{C}} + 10R_{\text{C}-\text{H}} + 2R_{\text{C}-\text{S}} = 2,592 + 16,760 + 9,22 = 28,57.$$

Подсчет по атомным рефракциям также приводит к близкому результату:

$$R_M = 4R_{\text{C}} + 10R_{\text{H}} + R_{\text{S}} = 9,672 + 11,000 + 7,960 = 28,26.$$

Совпадение значений R_M , полученных опытным и теоретическим путем, свидетельствует о правильности предположений структурной формулы диэтилсульфида.

Таблица 3

Атомные рефракции и рефракции связей

Связь	R связи, см^3	Атомы	R атомов, см^3
C—H	1,676	C	2,418
C—C	1,286	H	1,100
C=C	4,17	—S—	7,69
C—S	4,61	O=	2,211
C=O	3,49	—O—	1,525
O—H	1,66		
N—H	1,76		
N—N	4,12		

При исследовании соединений с чередующимися кратными связями наблюдается различие между расчетными и опытными значениями R_M , выходящее за пределы экспериментальных ошибок. Это расхождение объясняется изменением характера связи в результате взаимодействия непосредственно не связанных атомов и называется *экзальтацией рефракции* (обозначается ER). Значение экзальтации вносится в виде дополнительного слагаемого в сумму рефракций атомов. Обычно экзальтация сильно возрастает по мере увеличения числа сопряженных связей, указывая на увеличение подвижности π -электронов.

§ 4. Спектроскопия молекул. Общая характеристика молекулярных спектров. В спектральных методах исследования используется способность молекул и атомов избирательно поглощать и излучать электромагнитные волны. Эти методы позволяют обнаружить процессы, одновременно происходящие в молекуле: переход электронов с одного

энергетического уровня на другой, изменение энергии колебательных и вращательных движений как молекулы в целом, так и ее составных частей.

Особенности движения в изолированных атомах и в молекулах выражаются в структуре их спектров. Для атомов характерны *линейчатые спектры* (рис. 14,а). Они содержат относительно небольшое число отдельных, четко отграниченных друг от друга линий с определенным положением (частотой) * и яркостью. Атомные спектры испускания возникают вследствие перехода электронов с возбужденных уровней энергии (E_i) на основной (E_0). Частота излучаемого света определяется условием квантования



Рис. 14. Линейчатый спектр атомов (а) и полосатый спектр молекулы (б)

широкие сплошные полосы (рис. 14,б). Существование таких полос соответствует большому числу возможных квантовых переходов и состояний возбуждения в молекулах (вращение молекулы вокруг осей, проходящих через центр тяжести; колебание ядер относительно положения равновесия; электронные переходы). Молекулярные спектры чаще всего представляют собой *спектры поглощения*, так как получение спектров испускания иногда невозможно из-за их малой интенсивности или из-за разрушения исследуемых молекул при электрическом или термическом возбуждении.

При исследовании строения молекул приходится иметь дело со спектрами, соответствующими разным областям длин волн. Обычно различают следующие спектральные области: 1) ультрафиолетовую (УФ) и видимую с длинами волн примерно от 10^{-5} до 10^{-4} см или 100—10000 Å; 2) обычную инфракрасную (ИК) с длинами от 10^{-4} до 10^{-3} см или 1—50 мк; 3) далекую ИК (от 10^{-3} до 10^{-2} см или 50—250 мк). Далее расположена микроволновая область, изучаемая средствами радиоспектроскопии.

Каждый спектр связан с вполне определенными энергетическими переходами. Вращательные движения молекул требуют наименьших энергий возбуждения (порядка 0,4 кДж/моль), поэтому в далекой ИК области наблюдаются *вращательные спектры*. По мере увеличения энергии возбуждения (около 42 кДж/моль) в молекулах возникают

$$\nu = \frac{E_i - E_0}{h}, \quad (III.3)$$

где h — постоянная Планка.

Полные молекулярные спектры намного сложнее атомных. Они содержат большое число близких линий, которые на отдельных участках сливаются в

* Обычно в спектроскопии вместо частоты ν пользуются волновым числом $\omega = \nu/c = 1/\lambda$, которое также называется частотой. ν и ω различаются размерностью: ν выражается в с^{-1} , ω — в см^{-1} . Часто длины волн λ выражают: в инфракрасной области — в микронах (1 мк = 10^{-4} см), в видимой и ультрафиолетовой области в нанометрах (миллимикронах) (1 ммк = 10^{-7} см, 1 нм = 10^{-9} м) и ангстремах (1 Å = 10^{-8} см).

колебательные переходы наряду с вращательными и регистрируется *колебательный спектр* в инфракрасной области. Наибольших возбуждений требуют *электронные переходы* (энергии порядка сотни кДж/моль), приходящиеся на видимую и ультрафиолетовую часть спектра.

При возбуждении электронного спектра всегда изменяется колебательная и вращательная энергия молекулы. Поэтому спектральная линия, обусловленная электронным переходом, усложняется набором относительно широко расположенных колебательных линий (отстоящих друг от друга на расстоянии $\sim 50\text{--}100 \text{ \AA}$), каждая из которых в свою очередь имеет много тесно расположенных (на расстоянии $\sim 2,5 \text{ \AA}$) линий вращательного спектра. Спектр принимает вид полос.

На рис. 15 приведена схема энергетических уровней молекулы: электронных (E' , E''), колебательных (u' , u'') и вращательных (j' , j''). Двум электронным уровням — основному и возбужденному — соответствуют более близко расположенные друг к другу колебательные и вращательные уровни, характеризующиеся колебательными и вращательными квантовыми числами. Стрелки на рисунке иллюстрируют некоторые электронные (1), колебательные (2) и вращательные (3) переходы.

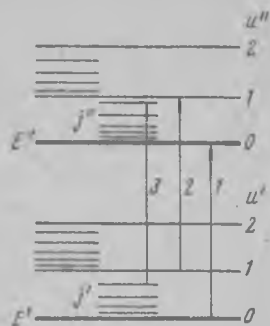


Рис. 15. Схема энергетических ($E' \rightarrow E''$) (1); колебательных ($u' \rightarrow u''$) (2) и вращательных ($j' \rightarrow j''$) (3) переходов в двухатомной молекуле

§ 5. Вычисление межъядерных расстояний и частот собственных колебаний из вращательных и колебательных спектров. Полная энергия двухатомной молекулы, без учета энергии поступательного движения и энергии молекулы в электрическом поле представляет собой сумму:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр},$$

где $E_{эл}$ — энергия возбуждения электронов в молекуле; $E_{кол}$ и $E_{вр}$ — соответственно колебательная и вращательная энергии. При переходе молекулы из одного энергетического состояния E'_i в другое E''_i изменение энергии каждого вида выражается соотношением (III.3). Оно используется для решения основной проблемы вращательной и колебательной спектроскопии — установления связи между наблюдаемыми уровнями энергии молекулы, т. е. частотами спектра, ее строением и силами взаимодействия между атомами.

Квантовомеханические расчеты показывают, что энергия вращательного движения двухатомной молекулы относительно оси, проходящей через центр тяжести, равна:

$$E_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 B} j(j+1), \quad (\text{III.4})$$

где j — вращательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3 и т. д.; B — момент инерции вращения. Если

ядра с массами m_1 и m_2 расположены на расстоянии r друг от друга и вращаются относительно центра тяжести молекулы, то

$$B = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2,$$

Величину B можно связать с частотами спектральных линий (полос). Если молекула переходит с низкого вращательного уровня энергии на более высокий (при постоянном B), то поглощается квант энергии

$$h\nu = \Delta E_{\text{вр}} = E''_{\text{вр}} - E'_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 B} [j''(j''+1) - j'(j'+1)].$$

Для вращательного квантового числа возможны значения разности $\Delta j = j'' - j' = \pm 1$. Поэтому

$$h\nu = \frac{h^2}{2\pi B} [j(j+1) - j(j-1)] = \frac{h^2}{4\pi^2 B} (j+1); \quad \nu = \frac{h}{4\pi^2 B} (j+1).$$

Разность частот (или волновых чисел) соседних полос поглощения во вращательном спектре равна: $\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 B} (j+1 - j)$, т. е.

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 B} \quad \text{или} \quad \Delta\omega = \frac{h}{4\pi^2 c B},$$

где ω — волновое число спектральной линии; c — скорость света. Определяя экспериментально $\Delta\nu$ (или $\Delta\omega$) и решая эти уравнения, находят момент инерции B , межъядерные расстояния r и, следовательно, длины химических связей. Подобные расчеты возможны только для простых молекул.

С помощью инфракрасных колебательных спектров определяют также частоты колебаний атомов в молекуле и энергию диссоциации молекулы на атомы.

Колебательные движения в молекулах разнообразны. Простейшим является независимое колебание двух ядер вдоль линии, связывающей атомы. Его можно представить как механическое колебание двух шаров, соединенных пружиной. В молекуле роль стягивающей силы выполняет валентное взаимодействие электронов, отталкивание обусловлено взаимодействием ядер. Если энергия, вызывающая колебание ядер, достаточно велика, то колебательное движение подчиняется ангармоническому закону. Изменение потенциальной энергии в этом процессе изображается кривой с минимумом (см. рис. 4), причем, как уже отмечалось, ширина потенциальной ямы пропорциональна амплитуде колебаний. При больших амплитудах ангармоничность колебаний особенно заметна и приводит в конце концов к диссоциации молекулы. Энергия внутримолекулярного колебательного движения квантуется в соответствии с уравнением

$$E_{\text{кол}} = \left(u + \frac{1}{2}\right) h\nu_{\text{кол}} - \frac{h^2 \nu_{\text{кол}}^2}{4D} \left(u + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (\text{III.5})$$

где $\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$ — частота гармонического колебания (собственная частота колебаний), зависящая от силовой постоянной f данной моле-

кулы и приведенной массы $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$; u — колебательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3, ...; D — энергия диссоциации молекулы. Уравнение для расчета частот спектра получается из соотношений (III.3) и (III.5):

$$\Delta E_{\text{кол}} = h\nu = E''_{\text{кол}} - E'_{\text{кол}} = \left[\left(u'' + \frac{1}{2} \right) h\nu_{\text{кол}} - x \left(u'' + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu_{\text{кол}} \right] - \left[\left(u' + \frac{1}{2} \right) h\nu_{\text{кол}} - x \left(u' + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu_{\text{кол}} \right],$$

где $x = \frac{h\nu_{\text{кол}}}{4D}$ — коэффициент ангармоничности.

При нормальных условиях большинство молекул находится на нулевом колебательном уровне ($u' = 0$), поэтому

$$h\nu = h\nu_{\text{кол}} \left[\left(u'' + \frac{1}{2} \right) - x \left(u'' + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} + \frac{1}{4} x \right]$$

или после сокращения (опуская индексы)

$$\nu = \nu_{\text{кол}} u [1 - x(u + 1)]. \quad (\text{III.6})$$

Так как для реальных молекул возможны любые переходы между колебательными уровнями, то в спектре наряду с основной линией частоты ν , соответствующей переходу $u_0 \rightarrow u_1$, наблюдаются также дополнительные линии с кратными частотами 2ν , 3ν и т. д. (так называемые *обертоны*), соответствующие переходам $u_0 \rightarrow u_2$, $u_0 \rightarrow u_3$ и т. д. Переходы на высокие уровни энергии маловероятны, поэтому интенсивности обертонов по мере роста быстро падают. По интенсивности и положению полос поглощения в ИК-спектре определяют u и D , а далее из уравнения (III.6) вычисляют собственные частоты колебаний $\nu_{\text{кол}}$. Величина D , входящая в коэффициент ангармоничности x , находится по схождению спектральных полос (граница спектра ν_{max} см. рис. 14, б). Область сплошного поглощения начинается с той части спектра, которая соответствует переходу $u_0 \rightarrow u_{\text{max}}$ и поглощению кванта предельной величины $h\nu_{\text{max}}$. Если возможно четкое определение границы между непрерывной и дискретной областями спектра, то действительная энергия диссоциации определяется с достаточной точностью соотношением:

$$D = E_{\text{max}} - E_0 = h\nu_{\text{max}},$$

где E_{max} и E_0 — энергии молекулы на высшем и основном колебательных уровнях. Найденная таким образом энергия диссоциации молекулы $D = D' + E_a$ складывается из энергии диссоциации молекулы на два нормальных атома D' и из энергии возбуждения атома E_a .

В случае многоатомной молекулы колебательный спектр и соответствующая теория усложняются.

§ 6. Инфракрасные спектры. ИК-спектры записываются с помощью спектрографов с оптикой из прозрачных для инфракрасных лучей материалов (каменная соль, КВг и др.). Регистрация ИК-лучей основана на их тепловом действии и осуществляется с помощью термо-

элементов, болометров и связанных с ними записывающих устройств. ИК-спектры жидкостей и газов получают непосредственно, твердые вещества сначала диспергируют в какой-либо среде. Экспериментально наблюдаемые ИК-спектры поглощения представляют зависимость поглощения I энергии от длины волны λ или частоты ν (или ω) (рис. 16). Наряду с колебательными полосами поглощения в таком спектре в случае газа присутствуют полосы (пики $\nu_{вр}$ справа и слева от $\nu_{кол}$ на рис. 16), соответствующие вращательным переходам. Вращательная структура исчезает в спектрах твердых тел и жидкостей, так как молекулы в этом случае уже не могут свободно вращаться из-за значительных межмолекулярных взаимодействий. По мере усложнения молекул газообразных веществ разрешение спектров уменьшается и наблюдается образование широких колебательно-вращательных полос.

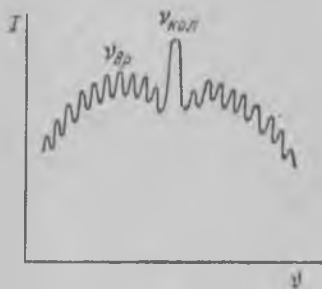


Рис. 16. Вращательная структура в ИК-спектре газообразных веществ

В ИК-спектре обнаруживаются не любые колебания, а лишь те, которые вызывают изменение дипольного момента молекулы. В общих чертах это условие объясняется следующим образом. Любая волна излучения представляет колеблющееся электромагнитное поле, и для его возникновения необходима осцилляция электрических зарядов. Наоборот, если волна поглощается веществом, то взамен должен возникнуть осциллирующий электрический заряд. В молекулах колеблются ядра в среднем

электрическом поле, создаваемом электронами. При этом вследствие периодического перераспределения положительных и отрицательных зарядов может меняться дипольный момент. Если это происходит, то поглощается ИК-излучение с теми же частотами, с какими осциллирует дипольный момент. Теория показывает, что интенсивность полос поглощения в спектре зависит от величины изменения дипольного момента при колебательных смещениях атомов $d\mu/dr$ (r — так называемая нормальная координата). Если $d\mu/dr = 0$, как это, например, имеет место в гомоядерных молекулах H_2 , N_2 , O_2 и др., то интенсивность полосы поглощения равна нулю и в ИК-спектре не регистрируется.

В многоатомных молекулах отдельные колебания связаны друг с другом: энергия, сообщаемая одному осциллятору, неизбежно передается и перераспределяется по отдельным атомам и связям. Однако взаимосвязанные движения ядер атомов можно представить как определенную совокупность так называемых *нормальных колебаний*, при которых все атомы в молекуле колеблются с одинаковой частотой и фазой.

Обычно при нестрогом рассмотрении нормальные колебания подразделяют на *валентные колебания*, характеризующиеся симметричным или антисимметричным движением атомов по оси связи (обозначаются ν_s или $\nu_{ас}$), и *деформационные колебания* — смещения атомов под прямым углом к связи и одновременным изменением валентных углов

(обозначаются ν_8). Оба вида колебаний для линейных и нелинейных молекул типа AB_2 показаны на рис. 17. Как правило, в ИК-спектре резко проявляются деформационные и валентные антисимметричные колебания, создающие большой осциллирующий дипольный момент.

Валентные и деформационные колебания можно различить по величинам присущих им частот. Так, например, валентным колебаниям $C-H$ связей присущи большие частоты $2800-3000\text{ см}^{-1}$. Для деформации валентных углов требуется меньшая сила, чем для растяжения связи, поэтому частоты деформационных колебаний тех же $C-H$ групп ($\sim 1200-1400\text{ см}^{-1}$) намного ниже частот валентных колебаний.

Число возможных колебаний определяется структурой и симметрией молекулы. В n -атомной молекуле в трехмерном пространстве каждый атом может перемещаться в трех независимых направлениях, такая молекула обладает числом $(3n-6)$ независимых перемещений атомов* (сама молекула имеет три степени свободы поступательного движения и три вращения). Следовательно, для молекул, аналогичных молекуле H_2O , в спектре должны наблюдаться три основные частоты колебаний и, следовательно, три полосы поглощения, одна из которых ν_s малоинтенсивна. У молекул,

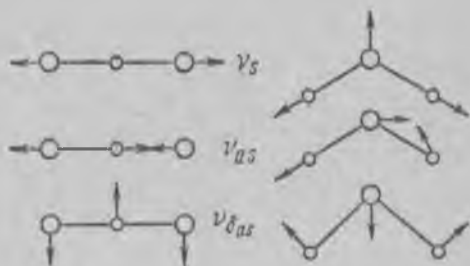


Рис. 17. Различные виды колебаний трехатомной молекулы:

ν_s — симметричное валентное колебание; ν_{as} — антисимметричное валентное колебание; $\nu_{\delta s}$ — деформационное колебание

содержащих несколько одинаковых структурных групп, число полос поглощения может оказаться меньше, чем $3n - 6$, в силу совпадения ряда частот нормальных колебаний. Тогда интенсивность некоторых полос будет отражать число структурных групп.

В спектрах соединений со сложными молекулами число полос может значительно превышать $3n - 6$ из-за поворотной изомерии.

Отнесение полос спектра к тем или иным колебаниям производится на основании параметров полос (частота, интенсивность, ширина и форма контура и т. п.) в спектрах сходно построенных молекул, а также расчета правдоподобных моделей. После отнесения частот можно определить структуру молекулы.

В спектрах разных веществ, молекулы которых имеют одни и те же структурные группы, можно выделить общие частоты. Эти частоты, присущие колебаниям одних и тех же атомных группировок, независимо от принадлежности к разным молекулам, называются *характеристическими*. Например, для всех алифатических кетонов характеристическая частота связи $C=O$ равна 1710 см^{-1} , в спектрах спиртов характеристическая частота $O-H$ равна 3683 см^{-1} и т. д. По ограниченному

* Для линейных молекул $3n - 5$.

числу характеристических частот в спектре устанавливают наличие в молекуле различных групп и связей, т. е. строение молекулы. Срав-

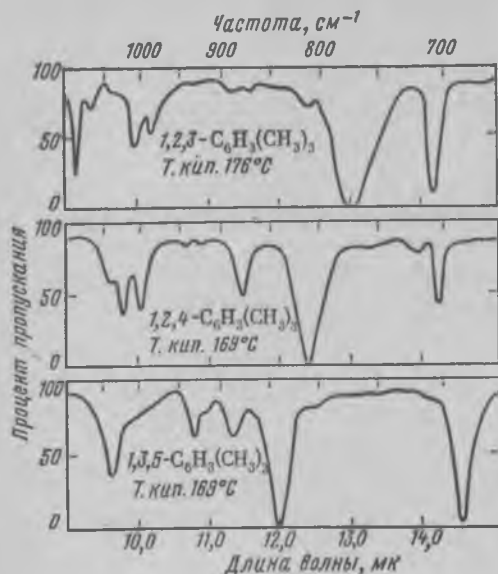
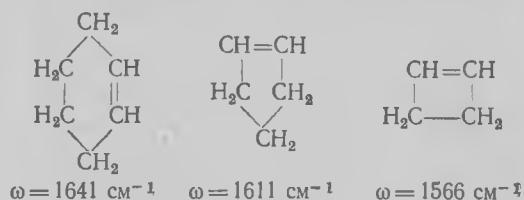


Рис. 18. ИК-спектры 1, 2, 3-, 1, 2, 4- и 1, 3, 5-триметилбензолов

нение характеристических частот ИК-спектров позволяет идентифицировать соединения, контролировать чистоту и решать задачи количественного анализа. На рис. 18 показаны ИК-спектры трех триметилбензолов *. Различать эти вещества по температурам кипения и химическим свойствам практически невозможно. Однако каждое из веществ легко идентифицируется по его ИК-спектру.

Большое значение для изучения молекул имеют отклонения от характеристичности, связанные с особенностями межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействий.

Например, в ряду циклогексен—циклопентен—циклобутен изменение в размере циклов приводит к заметным смещениям частоты колебаний связи $C=C$:



Смещение этой частоты при уменьшении размеров цикла указывает на изменение валентных углов и увеличение напряжения в системе. Одновременно в рассматриваемых соединениях несколько возрастают частоты валентных колебаний $C-H$ связи, что соответствует некоторому уменьшению ее длины. В молекулах с большими размерами цикла по сравнению с циклогексеном частота колебаний $C=C$ связи сохраняет свое обычное значение. Это указывает на отсутствие напряжений в таких молекулах.

Смещение характеристических полос поглощения наблюдается при образовании водородных связей.

На рис. 19, а представлен ИК-спектр раствора бензгидрола $(C_6H_5)_2CHON$ в CCl_4 . Спектр имеет полосы валентных колебаний

* Ось ординат на рис. 18 обратна оси ординат на рис. 16. Поэтому частотам поглощения на рис. 18 соответствуют впадины, а не пики.

О—Н-группы свободного гидроксила ($\omega = 3640 \text{ см}^{-1}$) и гидроксила, участвующего в образовании межмолекулярной водородной связи ($\omega = 3450 \text{ см}^{-1}$). Разбавление раствора неполярным растворителем CCl_4 приводит к разрыву водородных связей и изменению спектра (рис. 19,б). В спектре увеличивается интенсивность поглощения в области частоты колебаний свободных групп О—Н. Такого изменения спектра не происходит при образовании в н у т р и м о л е к у л я р н ы х водородных связей, так как изменение концентрации раствора в этом случае не оказывает существенного влияния на состояние водородной связи.

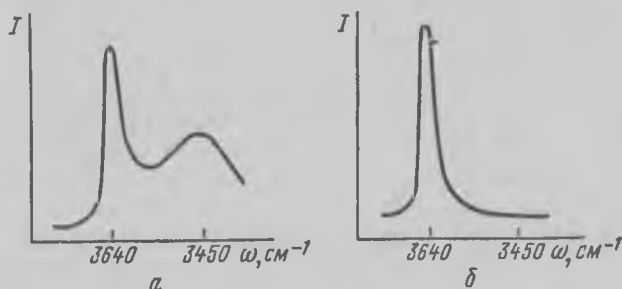


Рис. 19. ИК-спектры бензгидрола в CCl_4

ИК-спектроскопия с большим успехом используется при изучении физических свойств и химического состава высокополимеров. В частности, интенсивность некоторых полос в спектре полимера может заметно меняться с изменением его физического состояния. Например, нагревание необработанного (охлажденного) образца полимера (пленка нейлона -6) до температуры $180\text{--}200^\circ\text{C}$ вызывает заметное повышение интенсивностей полос спектра в области частот 935 , 970 и 1030 см^{-1} , что указывает на возрастание содержания кристаллов в полимере.

Метод ИК-спектроскопии широко используется при изучении явлений изомерии в органической химии, с его помощью успешно исследуется кинетика химических реакций.

§ 7. Спектры комбинационного рассеяния света. Молекулы газов, жидкостей и кристаллов способны не только испускать и поглощать свет, но и рассеивать его. Если спектральный состав падающего и рассеянного света одинаков, то рассеяние называется *релеевским*, или классическим. Оно объясняется упругим взаимодействием кванта света с молекулой, при котором не происходит обмена энергии. Но может быть и такое поглощение света, которое вызывает колебания ядер молекул и связанную с этим деформацию электронной плотности. Одновременно изменяется частота рассеянного света. Рассеяние света молекулами среды, сопровождающееся изменением частоты падающей электромагнитной волны, называется *комбинационным рассеянием света* (КРС). Явление КРС открыто в 1928 г. одновременно и независимо Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом (СССР) и Раманом (Индия). Спектры КРС подобно ИК-спектрам являются колебатель-

ными, но расположены в видимой области. Поэтому они могут быть сфотографированы на фотопленку (или записаны электромеханическим путем).

Обычно изучается рассеяние монохроматического излучения какого-либо сильного источника света, например, ртутной лампы. В этом случае в спектре рассеянного света, наряду с основной интенсивной линией частоты ν (частота падающего света), наблюдаются дополнительные линии с частотами $\nu + \nu_k$, $\nu + \nu_k \dots$ и $\nu - \nu_k$, $\nu - \nu_k \dots$, характерные для исследуемого вещества. Дополнительные линии располагаются симметрично относительно основной линии (рис. 20). Частоты ν_k , $\nu_k \dots$, комбинирующиеся с частотой падающего света, отвечают переходам между различными колебательными уровнями молекулы.

Сущность явления КРС наиболее просто объясняется квантовой теорией света. Любое изменение частоты света при прохождении его



Рис. 20. Схематическое изображение спектра комбинационного рассеяния света

через вещество должно быть связано с переходом молекул, рассеивающих свет, из одного энергетического состояния в другое. При поглощении света наиболее вероятны переходы с наинизшего уровня энергии E_0 , который занимают большинство молекул, на более высокий. В спектре рассеянного света имеются частоты $\nu - \nu_k$, меньше частоты света ν . Это объясняется тем, что в результате неупругого столкновения

с фотоном $h\nu$ часть молекул из основного состояния переводится в более высокое энергетическое состояние E_1 , на что затрачивается энергия $\Delta E = E_1 - E_0$. Поэтому рассеянный фотон будет иметь меньшую энергию: $E = h\nu_p = h\nu - \Delta E$; тогда частота рассеянного света $\nu_p = \nu - \frac{\Delta E}{h} = \nu - \nu_k$, где $\nu_k = \frac{\Delta E}{h}$ соответствует энергии, необходи-

мой для возбуждения в молекуле собственных колебаний с частотой ν_k .

Энергия фотона может быть передана также тем молекулам, которые уже находились в возбужденном состоянии E_1 . Тогда в результате так называемого сверхупругого столкновения молекула отдаст фотону избыток энергии и перейдет в состояние с меньшей энергией E_0 . Возникает рассеянный фотон с энергией $E = h\nu_p = h\nu + \Delta E$ и частотой $\nu_p = \nu + \nu_k$. Вероятность этих переходов невелика, поэтому в спектре КРС линии $\nu + \nu_k$ малоинтенсивны по сравнению с линиями $\nu - \nu_k$.

Число основных (фундаментальных) частот в спектрах КРС определяется теми же соотношениями, что и в ИК-спектрах.

Область применения КРС и ИК-спектров одна и та же. Оба метода хорошо дополняют друг друга, так как линии, отсутствующие в одном спектре, встречаются в другом. Так, уже говорилось, что значительное избирательное поглощение ИК-излучения и возникновение ИК-спектра происходит только в том случае, когда молекула обладает осциллирующим дипольным моментом, возникающим вследствие антисимметричности валентных и деформационных колебаний. Симметричные колебания, при которых дипольный момент не изменяется, не прояв-

ляются в ИК-спектрах. Напротив, эти колебания активны в спектрах КРС, так как интенсивность комбинационного рассеяния определяется не изменением дипольного момента молекулы, а периодическим изменением ее электронной поляризуемости α при межатомных колебаниях*. Таким образом, для высокосимметричных неполярных молекул спектры КРС служат единственным источником информации о собственных частотах колебаний. С помощью этих сведений рассчитываются энергетические характеристики молекул: силовые постоянные, энтропии, теплоемкость и т. д.

Как и ИК-спектры, спектры КРС содержат *характеристические частоты*, свойственные определенным химическим связям:

Связь	C=C	C=O	C—H (в алифатических соединениях)	C≡N	O—H	N—H
$\omega_i, \text{см}^{-1}$	1620	1720	2924	2249	3650	3370

Характеристические частоты используются для идентификации молекул и содержащихся в них групп атомов. Кроме того, они помогают объяснить некоторые свойства исследуемых соединений. Например, в процессе полимеризации метилметакрилата $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_3$ линия, соответствующая связи $\text{C}=\text{C}$, постепенно ослабляется и к концу реакции вовсе исчезает. Это говорит о том, что полимеризация идет с разрывом двойных связей.

На основе спектров КРС производятся расчеты длин химических связей ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ и др.) и исследуется влияние на них внутримолекулярных взаимодействий, что представляет особый интерес для теории валентности.

§ 8. Электронные спектры молекул. Возбуждение электронных переходов в молекулах дает электронный спектр, расположенный в видимой и ультрафиолетовой областях. Для снятия спектров применяются спектрографы с стеклянной и кварцевой оптикой. Так как многие жидкости прозрачны для видимых и ультрафиолетовых лучей, то при получении спектров можно применять широкий набор растворителей.

Спектр записывается в координатах «частота — интенсивность света» или «частота — коэффициент поглощения ϵ ». Интенсивность поглощения I зависит от природы и концентрации поглотителя c (моль/л), толщины поглощающего слоя l и от длины волны λ . Все эти величины связаны уравнением Ламберта—Бера **

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l, \quad (\text{III.7})$$

где $\lg \frac{I_0}{I}$ — оптическая плотность, или погашение; I_0 и I — интенсивность света до и после поглощения, соответственно; ϵ — молярный

* Для проявления того или иного колебания в спектрах КРС необходимо условие $\frac{d\alpha}{dr} \neq 0$.

** Уравнение справедливо также и для ИК-области.

коэффициент погашения (экстинкции), зависящий от длины волны падающего света и природы растворенного вещества; численная величина ϵ равна погашению молярного раствора исследуемого вещества.

Максимум полосы поглощения отвечает наиболее вероятному электронному переходу в данной области длин волн. В спектрах многоатомных молекул интенсивные полосы поглощения обычно имеют коэффициент погашения порядка 10^{-4} и больше.

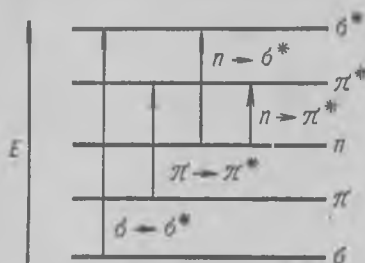


Рис. 21. Типы электронных переходов

На рис. 21 представлено относительное расположение энергетических уровней связывающих МО (σ и π), несвязывающей орбитали n и разрыхляющих МО (σ^* и π^*). В основном состоянии σ -, π - и n -орбитали обычно заняты электронами, а σ^* - и π^* -МО остаются свободными. Здесь же показаны электронные переходы с занятых орбиталей на свободные при поглощении света. Наибольшей энергии требует переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$, который про-

является в далекой ультрафиолетовой области, он характерен для молекул насыщенных углеводородов. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ соответствуют видимой и близкой УФ-области и типичны для молекул ненасыщенных соединений. Несвязывающие электроны удерживаются в молекуле наименее прочно. Поэтому переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ происходят при большой длине волны и отличаются малой интенсивностью светопоглощения.

Электронные спектры сложнее вращательно-колебательных и состоят из широких полос поглощения, часто сливающихся друг с другом. При более высоком разрешении спектров, а также в случае сравнительно простых молекул в электронном спектре могут быть выделены три части (рис. 22): 1 — дискретная (сравнительно узкие прерывистые линии); 2 — диффузная (размытые полосы) и 3 — континуум (сплошные полосы). У сложных молекул дискретная область отсутствует, так как заполняется широкими полосами. Форма полос поглощения (интенсивность, ширина) зависит от особенностей взаимодействия света с веществом.

Обычно электронные спектры используются для изучения органических красителей. Окраска органических соединений и их растворов зависит от присутствия в молекулах определенных связей и групп атомов. Например, группы с конъюгированными двойными связями $C=C$, $C=S$, $N=N$ и др. (хромофоры) обуславливают цвет вещества, группы OH , NH_2 , OR (ауксохромы) усиливают интенсивность окраски за счет взаимодействия с хромофорами. Электронные спектры органи-

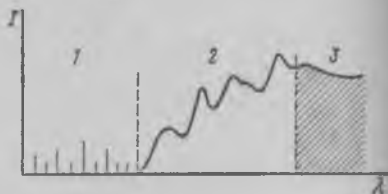
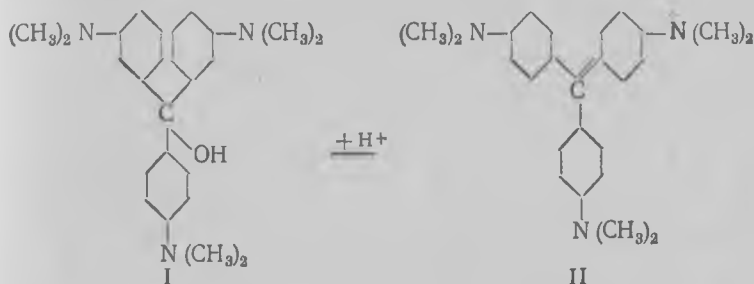


Рис. 22. Схема строения электронного спектра поглощения:

1 — дискретная часть спектра; 2 — диффузная часть спектра; 3 — континуум

ческих красителей очень чувствительны к изменениям структуры молекул, которые вызываются появлением хромофорных и ауксохромных групп. Структурные изменения сопровождаются значительными смещениями характерных полос поглощения и изменением их интенсивности по сравнению со стандартными значениями. При этом бесцветные вещества, не поглощающие свет в видимой и УФ-областях спектра, приобретают такую способность.

На рис. 23 показана кривая поглощения света (1) недиссоциированными молекулами кристаллического фиолетового



В виде карбинольного основания (I) соединение бесцветно, и полоса поглощения наблюдается в УФ-области ($30\,000\text{ см}^{-1}$). В кислой среде эта полоса (кривая 2) сильно смещается в видимую часть спектра ($25\,000\text{ см}^{-1}$), а вещество окрашивается. Смещение полос в данном случае объясняется таким образом. При отсутствии заряда у соединения (I) возникновение хромофорной группы (системы сопряженных связей) невозможно — перемещение электронов происходит лишь в пределах бензольных колец. В кислой среде карбинольное основание переходит в ионную окрашенную форму (II). Ионизация молекулы обеспечивает сопряжение связей и облегчает смещение электронов, что и является причиной возникновения окраски. Ауксохромные группы играют при этом роль дополнительных источников подвижных электронов.

Простые молекулы насыщенных органических соединений (метан, этан) имеют характерные полосы в вакуумной области. Появление в соединениях кратной связи вызывает сдвиг поглощения в сторону больших длин волн. Так, в спектре этилена появляется интенсивная полоса при $\lambda = 1800\text{ нм}$. Наличие сопряженных двойных связей в молекулах 1,3-бутадиена еще больше увеличивает как интенсивность поглощения ($\epsilon = 2000$ вместо 1000), так и длину характеристических волн ($\lambda = 2200\text{ нм}$). Аналогичные изменения спектральных характеристик ароматических (бензол и др.), гетероциклических (пиридин), комплексных и других соединений могут быть вызваны введением в их молекулы

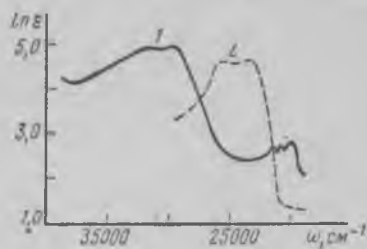


Рис. 23. Полосы поглощения красителя (кристаллвиолета):

1 — нейтральная молекула; 2 — катион

различных заместителей (CH_3 , NH_2 , NO_2 , галогениды, лиганды и др.). Исследования наблюдаемых при этом закономерностей позволяют глубже понять ряд явлений, связанных с внутримолекулярными взаимодействиями (эффект индукции, реакционная способность замещенных соединений и т. п.).

§ 9. Радиоспектроскопия. Электронный парамагнитный резонанс. Если частицы вещества способны избирательно поглощать (или испускать) электромагнитные колебания, частоты которых лежат за пределами далекой инфракрасной области, то возникает спектр *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР) или *ядерного магнитного резонанса* (ЯМР). Спектр ЭПР отвечает переходам между магнитными уровнями неспаренного электрона, а спектр ЯМР — переходам между магнитными уровнями ядер. В обоих случаях разница (расщепление) $E_2 - E_1 = \Delta E$ для соседних уровней очень мала и равна $10^{-24} - 10^{-26}$ Дж. Расщепление попадает в область радиоволн высоких и сверхвысоких частот ($10^8 - 10^{11}$ Гц, длина волны от 1 до 500 см). Эта область радиоволн применяется в радиоспектроскопии для расщепления магнитных уровней электронов и ядер. Методом ЭПР изучаются парамагнитные вещества, к которым относятся, например, комплексные соединения ионов переходных металлов или редких земель с незаполненными внутренними оболочками, молекулярные соединения и атомы с неспаренным электроном, свободные радикалы и ион-радикалы. Парамагнитные свойства определяются тем, что частицы вещества обладают постоянным магнитным моментом. Его происхождение объясняется так. Каждый электрон в атоме при вращении вокруг ядра создает магнитное поле. Магнитный момент μ' электрона в общем случае равен сумме спинового μ_s и орбитального μ_l магнитных моментов $\mu' = \mu_s + \mu_l$, причем

$$\mu_s = \frac{eh}{4\pi m_e c} \sqrt{m_s(m_s + 1)} \quad (\text{III.8})$$

и

$$\mu_l = \frac{eh}{4\pi m_e c} \sqrt{l(l + 1)}, \quad (\text{III.9})$$

где c — скорость света; m_s и l — спиновое и орбитальное квантовые числа электрона. Магнитный момент μ , создаваемый всеми электронами в атоме, равен векторной сумме магнитных моментов μ_l и μ_s электронов:

$$\mu = \frac{eh}{4\pi m_e c} g \sqrt{J(J + 1)}, \quad (\text{III.10})$$

причем J — векторная сумма спинового S и орбитального L квантовых чисел; g — фактор спектроскопического расщепления*.

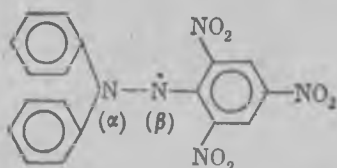
Постоянный сомножитель в этом уравнении:

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi m_e c} = 9,274096 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$$

* g -Фактор равен единице, когда μ является только орбитальным моментом; $g = 2$, когда μ — только спиновый момент.

называется *магнетоном Бора* и является единицей измерения атомного магнетизма.

Если в атоме имеется неспаренный электрон, то $J \neq 0$ и магнитный момент атома не равен нулю, вещество является парамагнитным. Спиральным магнетизмом, обусловленным наличием неспаренных электронов, обладают свободные радикалы, например, трифенилметил $(C_6H_5)_3C\cdot$ (точкой обозначается неспаренный электрон), α , α' -дифенил- β -пикрилгидразил:



Причиной парамагнетизма может быть также некомпенсированность орбитальных составляющих полного магнитного момента (обычно в молекулах).

Рассмотрим физические основы метода ЭПР. Прежде всего отметим, что магнитный момент парамагнитных частиц — векторная величина. В обычных условиях направления векторов беспорядочны. Однако во внешнем магнитном поле векторы магнитных моментов частиц ориентируются относительно силовых линий (рис. 24). Число возможных ориентаций ограничено квантовыми условиями и равно $2J + 1$. Точно так же квантуется по квантовым числам $J = L + S$ запас энергии парамагнитной частицы для каждого из состояний ориентации, что соответствует набору нескольких возможных уровней энергии E_i . В простейшем случае



Рис. 24. Расположение атомов парамагнетика в поле постоянного магнита (в состоянии 1 находится большее число атомов, чем в состоянии 2)

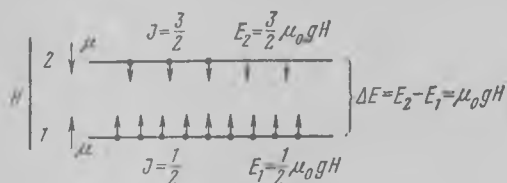
($J = 1 \pm \frac{1}{2}$) направление магнитного момента μ может быть двояким: или совпадать с вектором напряженности H внешнего магнитного поля (рис. 25, состояние 1, $J = \frac{1}{2}$), или не совпадать (состояние 2, $J = \frac{3}{2}$). В состоянии 1 реализуется энергетически наиболее выгодное состояние парамагнитных частиц (энергия $E_1 = -\frac{1}{2}\mu_0 gH$, $E_1 < E_2$), поэтому уровень энергии, определяемый значением $J = \frac{1}{2}$, населен большим числом частиц, чем другой (рис. 25; частицы обозначены значком \uparrow). Количество частиц в состоянии 2 меньше вследствие того, что частицы обладают повышенным запасом энергии $E_2 = \frac{3}{2}\mu_0 gH$. Переход парамагнитной частицы из состояния 1 в состояние 2 равнозначен переориентации магнитного момента и требует затраты энергии, равной

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \mu_0 gH. \quad (III.11)$$

* Для подобных переходов разность значения J может быть только ± 1 или -1 , т. е. $\Delta J = \pm 1$.

Впервые поглощение энергии излучения, затрачиваемое на возбуждение переходов между магнитными уровнями энергии в парамагнетиках, наблюдал Е. К. Завойский (1944 г.)

В современных приборах для съемки спектра ЭПР парамагнитное вещество помещают в переменное магнитное поле H_v , перпендикулярное постоянному полю с напряженностью H . При неизменной частоте



этого поля постепенно изменяют напряженность H . При условии

$$\nu = \frac{\mu_0 g H}{h} \quad (11.12)$$

Рис. 25. Направление магнитного момента и квантованные уровни энергии

наблюдается резонансное поглощение радиоволн намагниченным телом. Это явление называется *электронным парамагнитным резонансом*.

Кривые, характеризующие процесс, записываются в определенных координатах и содержат один или несколько максимумов поглощения (так называемых *линий* или *сигналов ЭПР*), которые образуют спектр ЭПР.

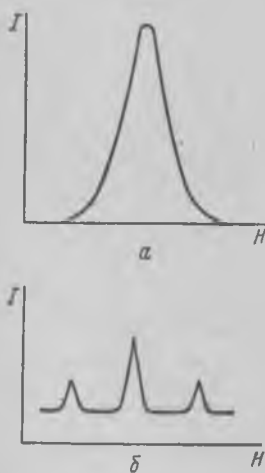


Рис. 26. Спектры ЭПР хромоцецеиновых квасцов $\text{CrCs}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (а) и ионов трехвалентного хрома в монокристалле рубина (б)

На рис. 26, 27 изображен общий вид таких кривых, представленных в интегральной и дифференциальной формах. По оси ординат на рис. 26 отложена интенсивность поглощения I энергии радиочастотного излучения, по оси абсцисс — значения напряженности магнитного поля H (или частоты генератора радиоволн, если в ходе опыта постоянной поддерживается H). Спектры в дифференциальной форме (рис. 27) записываются в координатах $\frac{dI}{dH}$ — H эрстед и имеют более сложный вид, но они позволяют повысить точность измерений.

Исследование спектров ЭПР дает ценную информацию о строении и свойствах парамагнитных частиц (распределение спиновой и общей зарядовой плотности в свободном радикале, степень ковалентности связей, дипольные моменты, энергия различных молекулярных орбит и т. д.). Как правило, для получения этих сведений не ограничиваются изучением только структуры спектра. Поведение неспаренного электрона пытаются описать молекулярными орбитами, отражающими предполагаемое строение и свойства молекулы или радикала. Уточнение структуры достигается сравнением результатов теоретических расчетов по методу МО с данными ЭПР. Таким путем, например, установлено, что в α , α' -дифенил- β -пикрилгидразиле взаимодействие неспа-

ренного электрона с двумя ядрами атома азота неодинаково и что этот электрон локализован преимущественно на центральных атомах азота. Вместе с тем центральные атомы азота не вполне эквивалентны вследствие частичной делокализации неспаренного электрона по бензольным кольцам. Согласно расчетам по методу МО спиновая плотность на β - атоме азота больше, чем на α -атоме.

В простых случаях заключения о тех или иных элементах химической структуры не требуют количественных расчетов по методу МО. Предположим, например, что в молекуле $K_3Fe(CN)_6$ сохраняется электронная структура свободного иона Fe^{3+}

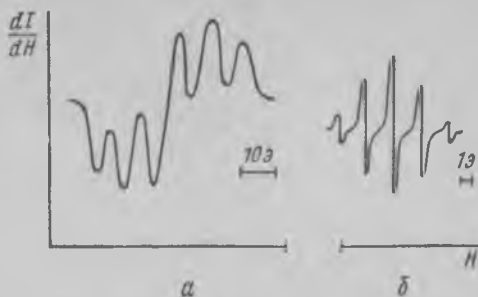
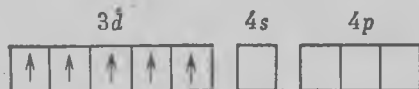
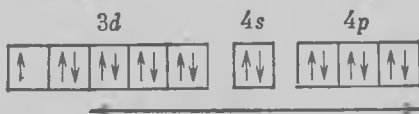


Рис. 27. Спектры ЭПР радикала α, α' -дифенил- β -пикрилгидразила (а) и иона-радикала семихинона $(O-C_6H_4-O)^{\cdot-}$ (б)



Тогда в спектре ЭПР феррицианида калия следовало бы ожидать одну широкую линию. В действительности же обнаруживается одна узкая линия. Значит, в группе $Fe(CN)_6^{3-}$ связи не могут быть только ионными. Наличие одного неспаренного электрона отвечает такая электронная структура валентных оболочек атома железа:



Очевидно, шесть групп CN образуют с атомами железа донорно-акцепторную связь, в которой электроны находятся в состоянии sp^3d^2 -гибридизации.

Методом ЭПР изучают не только структуру отдельных молекул, но твердых тел и жидкостей. Высокая чувствительность ЭПР к присутствию парамагнитных частиц (до 10^{-12} моль/л) с успехом используется в исследовании химических, фотохимических, биохимических и других процессов.

§ 10. Ядерный магнитный резонанс. Явление ядерного магнитного резонанса, открытое Блохом и Перселлом (1946), заключается в избирательном поглощении радиоволн магнитными ядрами, помещенными в магнитное поле. Теория и экспериментальное наблюдение

ЯМР имеют много общего с электронным парамагнитным резонансом. Различие этих двух явлений определяется различием магнитных моментов электронов и ядер.

Ядра атомов состоят из нуклонов — протонов и нейтронов. Как и электроны, нуклоны характеризуются спиновым квантовым числом $i = +\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Спиновое квантовое число J ядра представляет собой сумму спиновых чисел нуклонов. При нечетном числе нуклонов суммарный спин ядра $J = \frac{1}{2}$, т. е. некомпенсирован. Такие ядра (например, C^{13} , F^{19} , H^1 , P^{31}) ведут себя как сферически-симметричные и вращающиеся заряженные тела. Вращательное движение заряда приводит к возникновению магнитного момента. Ядра с четным числом нуклонов (например, C^{12} , O^{16} , S^{32} и др.) ведут себя подобно неподвижному телу со сферически-симметричным распределением заряда. Их ядерный спин $J=0$, поэтому и магнитный момент также равен нулю. Эти немагнитные ядра не способны к резонансному поглощению энергии.

При помещении вещества, содержащего магнитные ядра, в постоянное магнитное поле энергетические уровни расщепляются. Разница в энергиях соседних уровней зависит от свойств ядра (это учитывается гидромагнитным коэффициентом γ) и от напряженности приложенного магнитного поля H . Условию резонанса отвечает соотношение:

$$\nu = \frac{\mu_N \gamma H}{h}, \quad (\text{III.13})$$

где $\mu_N = 5,050951 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ — ядерный магнетон, единица измерения ядерного магнитного момента. Величина μ_N в 2000 раз меньше магнетона Бора, поэтому поглощаемая частота имеет порядок 40—100 мГц, т. е. соответствует метровому диапазону радиоволн.

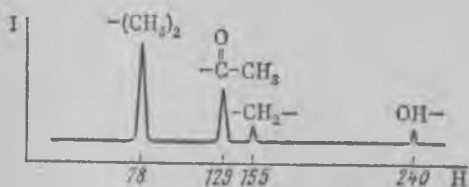


Рис. 28. Спектр ЯМР метил-трет-бутилоксикетона

Характер спектров ЯМР определяется особенностями строения молекул. Положение каждой линии в спектре соответствует атомам с различными магнитными моментами ядер. Интенсивность линий (ширина, высота) зависит от количества этих атомов в молекуле. На рис. 28 показан спектр ЯМР метил-трет-бутилоксикетона. Отчетливо выделяются четыре пика протонов различных групп. Интегральные интенсивности поглощения (площади каждого пика) дают отношение 1:2:3:6, что соответствует количествам атомов H в атомных группах.

Для изучения структуры соединений большое значение имеют исследования изменений спектров, вызванных влиянием внутренних полей и проявляющихся в смещении и расщеплении линий. Резонансные

* $\gamma = \mu/P$, где μ — магнитный момент; P — механический момент количества движения.

линии ядер могут заметно смещаться в зависимости от расположения данного ядра в молекуле (так называемые *химические сдвиги*). Причиной такого смещения является различное экранирование данного ядра валентными электронами соседних атомов, в результате чего вокруг ядра возникает магнитное поле с напряженностью H_0 , отличающейся от напряженности внешнего магнитного поля H . Соответственно резонансное поглощение энергии происходит при другой частоте колебаний

$$\nu' = \frac{\mu_N \gamma (H \pm H_0)}{h}.$$

Например, вследствие химического сдвига в спиртах атомы водорода, находящиеся в группах OH, CH₂ и CH₃, имеют различные пики протонного резонанса (рис. 29). Особенно отчетливо наблюдаются смещения резонансных линий OH-группы, вызванные изменением величины экранизирующего действия электронного (химического) окружения ядра атома водорода. Обращает на себя внимание отсутствие линий CH₂-группы в спектре третичного бутилового спирта.

На рис. 30, а, б показано усложнение спектра, возникающее в результате магнитного взаимодействия между группами магнитных ядер и называемое *спин-спиновым расщеплением*. Оно наблюдается для соединений двух разных структур (I и II), в которых символы X и Y обозначают немагнитные ядра. Взаимодействие между двумя одиночными протонами 1 и 2 (схема I) вызывает образование двух дублетов (рис. 30, а).

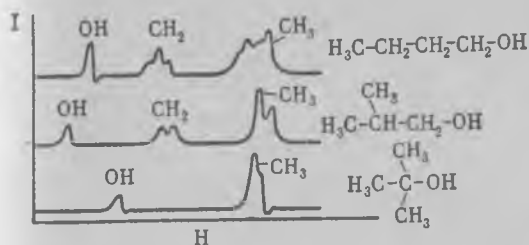


Рис. 29. Спектры ЯМР алифатических спиртов

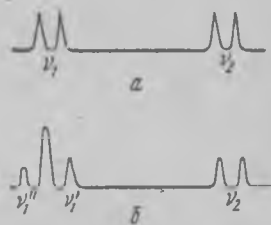
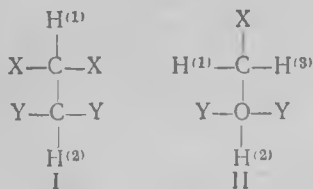


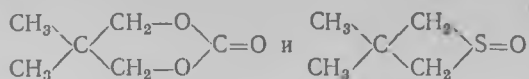
Рис. 30. Спин-спиновое расщепление спектра ЯМР (схема)

Взаимное влияние двух протонов 1 и 3 и одиночного протона 2 (схема II) приводит к появлению триплетного расщепления линий одной из групп атомов (рис. 30, б):



Спектр ЯМР отражает тонкие детали строения молекул. Например, в спектрах двух циклических эфиров 2-2-диметилпропандиола-1,3

угольной и сернистой кислот:



наблюдается существенное различие в количестве и положении характерных линий (2 линии для эфира угольной кислоты, 6 линий для эфира сернистой кислоты), несмотря на большое сходство общего строения молекул обоих соединений. Такая разница в спектрах вызвана различной конформацией исследуемых молекул: присутствующие в них группировки CO_2 и SO_2 имеют соответственно плоскостное (I) и пирамидальное (II) строение



§ 11. Рентгенография. Метод рентгенографии, или точнее *рентгеноструктурного анализа*, основан на изучении дифракционного рассеяния рентгеновских лучей отдельными атомами, входящими в структурно-упорядоченные образования (молекулу, кристалл). Рентгенография применяется для исследования строения веществ в любом агрегатном состоянии, однако наиболее полную информацию получают при исследовании кристаллов.

При прохождении через решетку кристалла рентгеновские лучи неравномерно рассеиваются и интерферируют между собой, усиливаясь или ослабляясь. Максимумы интерференции лучей отраженных от определенного семейства параллельно расположенных плоскостей кристаллической решетки, выражаются уравнением Вульфа—Брегга

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (\text{III.14})$$

где d — расстояние между отражающими атомными плоскостями; n — порядок интерференции (1, 2, 3 ...); λ — длина волны рентгеновского луча; θ — угол скольжения луча относительно кристаллографических плоскостей. Из уравнения видно, что отражение лучей, дающее максимум интерференции, возможно только при определенных углах скольжения. Дифракционная картина рентгеновских лучей, полученная на фотопленке, состоит из правильно расположенных дифракционных максимумов (*рентгеновских рефлексов*) в виде пятен (на рентгенограмме монокристаллов), черточек, колец или линий (на рентгенограммах поликристаллических тел). Она расшифровывается и используется для определения параметров и типа кристаллической решетки, расположения молекул в кристалле и атомов в молекуле (координаты атомов, межатомные расстояния, валентные углы). Из уравнения (III. 14) следует, что при регистрации дифракционной картины один из параметров — λ или θ — должен быть переменным. Соответственно этому разработано несколько методов рентгеноструктурного анализа.

Наиболее прост по техническому исполнению *метод порошка* (Дебай, Шерер), названный так потому, что для съемки рентгенограмм

берется порошок исследуемого вещества, спрессованный в цилиндр диаметром 0,5—1 мм. В методе порошка применяют монохроматическое излучение. Переменный параметр — угол падения θ , так как в порошке всегда найдутся кристаллы, у которых атомные плоскости ориентированы к первичному рентгеновскому лучу под углами скольжения θ . Дифракционные лучи фиксируются или на плоской пленке, или на цилиндрической. В первом случае рентгенограмма представляет собой набор concentрических колец с различной шириной, интенсивностью и взаимным расположением. Принцип съемки на цилиндрическую пленку можно выяснить при помощи рисунка. На рис. 31, а видно, как рентгеновские лучи, проходя через диафрагму D и один из кристалликов K , образуют при рассеивании совокупность отрезков concentрических кривых, снятых на полоске фотопленки Φ . На рис. 31, б показана порошковая рентгенограмма, типичная для металлов, имеющих объемно-центрированную решетку (вольфрам, α -железо и др.).

Рентгеноструктурный анализ распадается на две стадии. Сначала по геометрии расположения рефлексов на рентгенограмме определяют размеры и симметрию элементарной ячейки кристалла, число атомов или молекул в ячейке. Затем находят координаты атомов, занимающих элементарную ячейку. Для этого промеряются интенсивности всех рефлексов и рассчитывается распределение электронной плотности внутри ячейки. Сгустки электронной плотности указывают на положение атомов в ячейке и одновременно в молекулах.

Определение параметров элементарной ячейки. Основу кристаллической структуры вещества составляет элементарная ячейка — минимальный объем кристалла, в котором расположение частиц подчинено той или иной геометрической закономерности. В общем случае ячейка представляет собой параллелепипед с длинами ребер a , b , c и углами α , β , γ между ними. Размеры a , b , c называются параметрами ячейки (решетки). Если за координатные

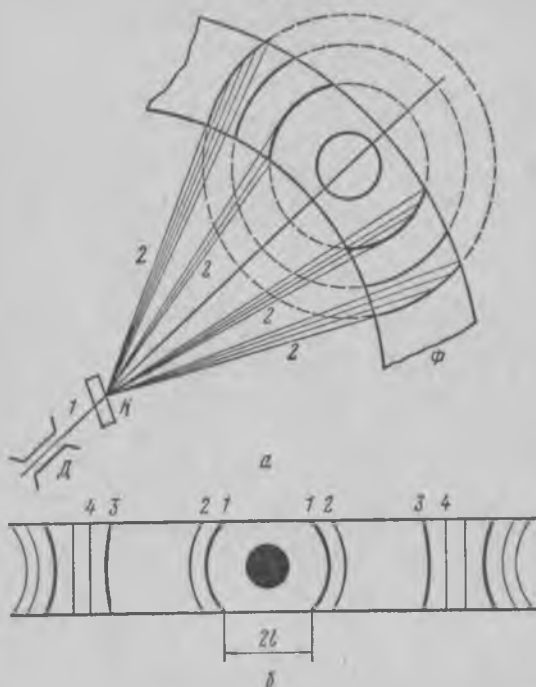


Рис. 31. Съемка рентгенограммы по методу порошка (а) и общий вид порошковой рентгенограммы (б):

1 — ход первичных лучей; 2 — ход отраженных лучей; D — диафрагма; K — поликристаллический образец; Φ — фотопленка

оси принять направления ребер a, b, c , то последовательное пространственное наложение ячеек в направлениях этих осей образует *кристаллическую решетку*. В решетке могут быть проведены параллельные плоскости таким образом, чтобы каждый узел решетки лежал на плоскости (рис. 32, а). Любое семейство

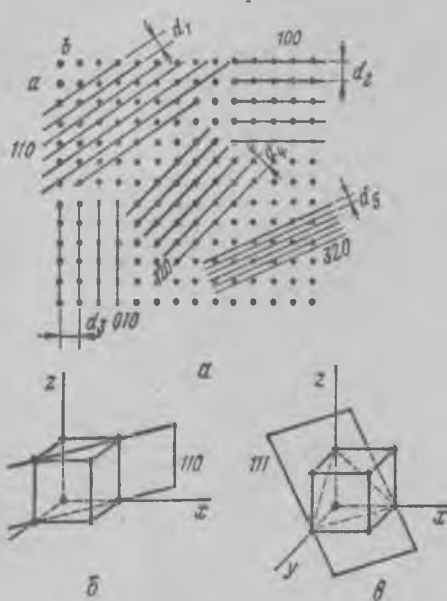


Рис. 32. Различные семейства и индексы атомных плоскостей для простой кубической решетки

плоскостей принято характеризовать тремя целочисленными *индексами плоскости* (h, k, l). Эти числа таковы, что если одна плоскость проходит через какой-либо узел решетки, выбранный за основной, то следующая ближайшая плоскость отсекает на ребрах a, b, c элементарной ячейки отрезки $a/h, b/k, c/l$. Иначе говоря, индексы h, k, l какого-либо семейства плоскостей решетки можно определить как число частей, на которое данное семейство плоскостей подразделяет осевые периоды решетки. Например, плоскость, проходящая по диагонали простой кубической ячейки (рис. 32, б), отсекает отрезки $x = a, y = a, z = \infty$ и, следовательно, индексы h, k, l этой плоскости должны быть обозначены $(110)^*$.

Плоскость (111) проходит так,

как показано на рис. 32, в и т. д. Важно отметить, что каждое семейство плоскостей (h, k, l) отличается своим собственным межплоскостным расстоянием $d_{h,k,l}$ и своей собственной плотностью размещения точек (рис. 32, а).

Между индексами плоскости и межплоскостным расстоянием имеется связь, которую можно установить геометрически. Так, для простой кубической ячейки:

$$a = d_{h,k,l} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}; \quad (\text{III.15})$$

для моноклинной ячейки

$$\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{\sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \text{ и т. д.} \quad (\text{III.16})$$

Допустим, что рентгенограмма исследуемого вещества снята методом порошка. Углы скольжения (в радианах), необходимые для вычисления межплоскостных расстояний, находятся из промера длин $2l$ между симметричными линиями на рентгенограмме (см. рис. 31, б). Величины θ и l связаны соотношением $\theta = l/2R$, где l — половина

* Читать: один, один, нуль.

измеренного расстояния; R — расстояние от образца до рентгеновской пленки. Таким образом, каждая пара симметричных линий дает углы $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ и т. д. Далее по уравнению (III.14) рассчитываются межплоскостные расстояния d_1, d_2, d_3 и т. д.

Для установления типа и параметров решетки нужно знать индексы отражающих плоскостей. Расчетная формула получается комбинированием уравнений (III.14) и (III.15) или (III.14) и (III.16) и т. д. Например, для кубической решетки она имеет вид:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2). \quad (\text{III.17})$$

Отношение квадратов синусов углов скольжения для разных пар линий на рентгенограмме выражается для каждого типа решетки рядом чисел: $1: n: m \dots$. Так, отношения $\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_1} : \frac{\sin^2 \theta_2}{\sin^2 \theta_1} : \frac{\sin^2 \theta_3}{\sin^2 \theta_1} = 1:2:3$ характерны для простой кубической решетки. Любое число такого ряда отношений следует представить как сумму квадратов трех простых чисел, которые и будут искомыми индексами. Например, для $\frac{\sin^2 \theta_2}{\sin^2 \theta_1} = 2$ $2=0^2 + 1^2 + 1^2$, откуда (h, k, l) соответствует (011). Теперь по уравнению (III.15) можно найти параметр решетки a .

Число атомов в элементарной ячейке кристалла равно:

$$n = \frac{a^3 \delta}{Am}, \quad (\text{III.18})$$

где A — атомная масса вещества; m — масса атомов водорода; δ — плотность вещества.

Определение координат атомов и конфигурации молекулы. Полный рентгеноструктурный анализ заключается не только в установлении формы и симметрии элементарной ячейки, но и стереохимии молекул. Возможны два подхода в решении этой задачи

В одном из методов положение молекул в ячейке и их конфигурации определяются на основании данных о размере и анизотропии молекул, полученных нерентгеновским путем.

Другой, более универсальный, но вместе с тем и более сложный метод основан на определении координат всех атомов в элементарной ячейке; по ним находят конфигурацию молекулы и ее геометрические характеристики. Работа начинается с промера интенсивностей рентгеновских рефлексов, так как эти величины зависят от вида атомов и особенности их размещения в ячейке. Далее, опираясь на теорию, рассчитывают интенсивности, которые получились бы, если бы атомы занимали определенные положения. Первые грубые подсчеты уточняют

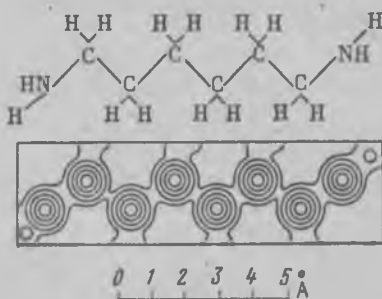


Рис. 33. Проекция распределения электронной плотности в кристалле гексаметилендиамина (плотность около атомов водорода незначительна)

способом последовательных приближений. Окончательные результаты не должны существенно отличаться от экспериментальных значений интенсивностей.

Так как рассеяние происходит на электронах атомов, то кристалл можно рассматривать как непрерывную среду с периодически повторяющимся трехмерным распределением электронной плотности. Тогда электронную плотность в кристалле можно представить трехмерным рядом Фурье:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{v} \left\{ \sum_h \sum_k \sum_l^{+\infty} F_{h,k,l} \cos [2\pi (hx + ky + lz)] \right\}, \quad (\text{III.19})$$

где v — объем элементарной ячейки; $F_{h,k,l}$ — структурные амплитуды, используемые как коэффициенты разложения в ряд. Величины $F_{h,k,l}$ вычисляют независимо от $\rho(x, y, z)$ с помощью особых приемов, которые предполагают знание хотя бы очень грубой модели структуры. Рассчитанные по уравнению (III.19) значения $\rho(x, y, z)$ наносят на масштабную сетку, и через точки одинаковой электронной плотности проводятся замкнутые линии. На такой картине распределения электронной плотности видны максимумы, соответствующие расположению атомов в молекуле (рис. 33). Измеряя расстояния между максимумами, находят межатомные расстояния и валентные углы.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ГЛАВА IV

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ

§ 1. Роль термодинамики в изучении химических процессов. В самом широком смысле *термодинамика — это наука о превращениях различных видов энергии при тех взаимодействиях между телами, которые ограничиваются только тепловым обменом и работой.* В более узком понимании термодинамика изучает общие термические свойства вещества при равновесии и закономерности, характеризующие процесс приближения к равновесию. Она опирается на три фундаментальных закона, обобщающих опыт практики и научных исследований.

Первый закон представляет собой закон эквивалентности энергии. На его основе составляется баланс энергии в любом превращении. При этом используются свойства двух функций состояния взаимодействующих тел — внутренней энергии и энтальпии. Первым законом, как балансовым законом, не определяются возможность и направленность процесса.

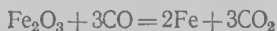
Второй закон термодинамики устанавливает условия возможности или невозможности изменений в заданном направлении, а также условия равновесия и степень завершенности процессов, способных одновременно проходить как в прямом, так и в обратном направлении. Ограничения, налагаемые вторым законом на тот или иной процесс, выражаются с помощью некоторых функций состояния — энтропии и термодинамических потенциалов.

Третий закон термодинамики — закон об абсолютном значении энтропии. Он дополняет второй закон в той части, которая относится к расчетам химических равновесий на основе одних только термических свойств веществ.

Методы термодинамики используются в самых различных областях знаний. В зависимости от того, в какой области рассматриваются превращения энергии, различают общую, техническую и химическую термодинамику. Если законы общей термодинамики применяются к химическим реакциям, агрегатным превращениям и различным физико-химическим явлениям, то говорят о *химической термодинамике*. Эта наука вооружает нас методами предсказания устойчивости веществ в заданных условиях и способности их реагировать в том или ином направлении; она дает способы расчета тепловых эффектов и глубины

протекания реакции или пределов кристаллизации, дистилляции, экстракции в зависимости от температуры, давления и прочих параметров. Без термодинамического анализа неполным является изучение растворов, поверхностных явлений.

Значение термодинамики для инженера можно проиллюстрировать двумя примерами из истории развития промышленности. Как известно, восстановление окиси железа окисью углерода в доменной печи идет по уравнению:



Газ, выходящий из печи, вследствие незаконченности реакций, содержит еще значительное количество окиси углерода. Незаконченность процесса объясняли недостаточной продолжительностью контакта между окисью углерода и рудой; устранить этот недостаток пытались, увеличивая высоту доменных печей. Однако содержание CO в отходящих газах не уменьшалось. В конце концов было обращено внимание на то, что восстановление Fe_2O_3 окисью углерода идет не до конца вследствие химической обратимости реакции. Опора на законы термодинамики химических реакций позволила бы быстрее и без больших материальных затрат указать на те факторы, от которых в действительности зависит степень восстановления Fe_2O_3 (температура, давление CO и т. д.).

При разработке способа получения аммиака из водорода и азота уже с самого начала знали, что реакция обратима: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Химическое равновесие между H_2 , N_2 и NH_3 можно сместить, изменяя температуру, давление и концентрации веществ. Количественный термодинамический анализ условий равновесия был сделан Габером, который показал, как зависит выход аммиака от давления и температуры. Оказалось, что наиболее благоприятны давление порядка 1000 атм и температура 475—525° С. На основе этих данных стали вести проектирование и строительство заводов по производству аммиака.

Не все проблемы химии решаются термодинамическим путем. Предсказывая возможность и глубину реакции по заданному начальному состоянию, термодинамика не дает представления ни о времени, необходимом для достижения конечного, равновесного состояния, ни об атомно-молекулярной структуре вещества, ни о механизме химического превращения. Уравнения термодинамики применимы лишь к макросистемам, а не к отдельным молекулам, частицам.

Необходимо учитывать также следующую особенность классической термодинамики. Уравнения для равновесий и функций состояния, выведенные на основе 1-го и 2-го законов, являются дифференциальными и численно решаются только в том случае, если известны некоторые экспериментально измеряемые величины: теплота процесса, теплоемкости веществ и др. Для термодинамических функций искомое решение получается в виде разности значений для двух состояний. 1-й и 2-й законы не дают возможности определить абсолютное значение рассматриваемой функции в каждом из состояний по экспериментально измеряемым свойствам. Поэтому одно из состояний выбирается произвольно и играет роль уровня отсчета. Можно, однако, вычислить абсолютные

значения термодинамических свойств, если постулаты термодинамики дополнить определенными молекулярно-кинетическими моделями состояния и поведения сообщества частиц или даже отдельной молекулы. Статистическая термодинамика, возникшая на этом пути, приобретает все возрастающее значение.

§ 2. Основные термодинамические понятия. Термодинамика — точная наука, и в ней велика роль языка математики. Однако почти все трудности, с которыми встречается студент в термодинамике, возникают не из математических преобразований — они просты, а из недостаточного внимания к терминологии, выбору переменных и описываемой ими системы. Поэтому целесообразно с самого начала определить основные понятия.

Всякий объект термодинамического изучения называется *системой*. Этим термином обозначают реально или мысленно отделенную от всего окружающего (от *внешней среды*) группу тел или отдельное тело. Выбор системы не связан с какими-либо условиями, но в каждом конкретном случае он должен быть правильным, а определение границ системы — точным.

Часть системы с присущим ей химическим составом и макроскопическими свойствами называется *фазой*. Фазы отделяются друг от друга физическими поверхностями, при переходе через которые свойства резко меняются. Если система состоит из одной фазы, то она называется *гомогенной*. Многофазная система является *гетерогенной*. Вещества, входящие в состав фаз, называются *компонентами*, или составными частями системы.

Система может по-разному взаимодействовать с внешней средой. *Закрытая система* отличается постоянством общей массы, т. е. она не обменивается с внешней средой веществом. Обмен же энергией в форме теплоты, излучения, работы возможен. Если система обменивается и энергией, и массой, то она называется *открытой*.

Некоторые системы можно поместить (реально или мысленно) в условия, которые исключают всякий энергетический обмен с внешней средой. Это — *изолированные системы*. Внутри системы могут происходить передача теплоты от более нагретой части к менее нагретой, взаимные превращения энергии, выравнивание концентраций. Но между изменениями температуры или давления в системе и вне ее нет никакой связи, так что, например, внешняя среда не может произвести работу над системой. Таким образом, *изолированная система* отличается от *закрытой* или *открытой* постоянством внутренней энергии. Разновидностью *изолированной системы* является *адиабатически изолированная система*, которая лишена только возможности теплообмена с внешней средой.

В каждый момент времени состояние системы характеризуется *параметрами состояния* — физическими свойствами, которые не зависят от предшествующей истории системы. Параметры состояния разделяются на *экстенсивные* (емкостные), количественно пропорциональные размеру, массе системы (объем, масса, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия и др.) и *интенсивные*, которые не зависят

от массы, а определяются лишь специфической природой системы (давление, температура, химический потенциал и др.). Однако экстенсивное свойство станет интенсивным, если его отнести к единице количества вещества. Так, масса, объем экстенсивны, но плотность, удельный объем — интенсивные свойства вещества или системы. Экстенсивные и интенсивные параметры вместе определяют состояние системы, поскольку они связаны друг с другом. Зависимость объема газа от температуры и давления — простой пример, поясняющий эту связь. Важно то, что произведение интенсивного параметра f на изменение экстенсивного параметра dl выражает работу dA на пути действия параметра f : $dA = f dl$, или соответствующую убыль конкретного вида энергии — dE (при условии отсутствия теплоты).

Термодинамическими параметрами состояния называются те, которые измеряются непосредственно и выражают интенсивные свойства системы. Из них наибольшее значение имеют давление, температура и мольный объем, так как эти параметры могут быть связаны друг с другом уравнением состояния. Совокупность термодинамических параметров определяет *термодинамическое состояние системы*. Если термодинамические параметры со временем самопроизвольно не изменяются и сохраняют одинаковое значение в пределах каждой фазы, а энергия системы минимальна, то состояние системы называется *равновесным*. Состояние с неравномерным и изменяющимся во времени распределением температуры, давления и состава внутри фаз является *неравновесным*.

Изменение хотя бы одного из параметров изменяет состояние системы, возникает *термодинамический процесс*. В случае изменения термодинамических параметров вследствие химического превращения процесс обычно называется *реакцией*. Процесс называется *круговым* (или *циклом*), когда система после некоторых превращений возвращается в исходное состояние. Круговые процессы интересны тем, что они «оторваны» от превращений, поскольку начальное и конечное состояние системы совпадают.

§ 3. Равновесные и неравновесные процессы. В химической термодинамике большое значение имеют понятия о равновесном и неравновесном процессе. *Равновесным*, или *квазистатическим*, называется процесс, в котором система под влиянием бесконечно малых воздействий со стороны внешней среды или вследствие наличия внутренней бесконечно малой разности в величинах интенсивных параметров бесконечно медленно проходит непрерывный ряд состояний, как угодно мало отличающихся от равновесных. Несколько упрощая, можно сказать, что в равновесном процессе силы, действующие на систему, почти точно уравновешиваются другими силами со стороны системы. Отсюда ясно, что если снять движущие воздействия, процесс прекратится. Если же изменить знак воздействий, начнется обратный процесс. Таким образом, равновесному процессу присуща *двусторонность*. Другая особенность равновесного процесса — отсутствие потерь энергии на преодоление трения, завихрений потоков в газах и жидкостях. Следовательно, работа, совершаемая системой против внешней среды

в равновесном процессе, максимально возможная. Энергия же, рассеянная в виде теплоты, минимальна.

Неравновесный процесс происходит с конечной скоростью, обусловленной конечной разностью в давлениях и температурах между системой и внешней средой или большой неравномерностью температурных, концентрационных и иных полей внутри системы. В этом случае исключение внешних воздействий не приводит к прекращению процесса. Первоначальное возмущение, например нагревание, само собой распространяется в глубь системы до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, например, пока не выравняется температура. Следовательно, неравновесный процесс является односторонним. Работа, совершаемая системой в этом процессе, меньше, чем в равновесном, так как часть энергии тратится на преодоление различного рода сопротивлений и превращается в бесполезную теплоту. Количество

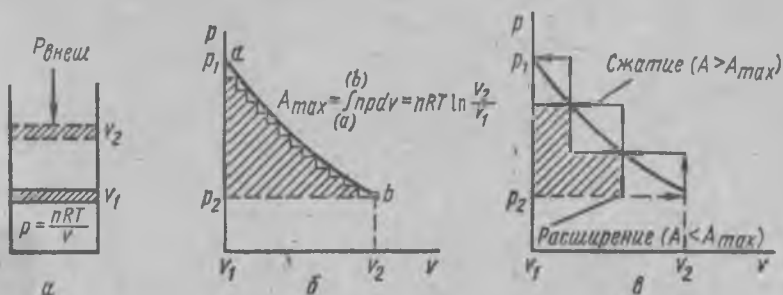


Рис. 34. Равновесное и неравновесное расширение газа

последней равно разности между максимальной работой в равновесном процессе и соответствующей работой в неравновесном процессе. Таким образом, протекание неравновесного процесса сопровождается потерей работоспособности системы.

Расширение газа в цилиндре с поршнем хорошо иллюстрирует различие между равновесным и неравновесным процессами. Поршень в цилиндре (рис. 34, а) не движется, если давление n молей газа в объеме v_1 уравновешено внешним давлением P (например, P — это вес поршня и набора гирь с разным весом). Пусть вся система погружена в термостат, обеспечивающий постоянство температуры T . Чтобы вызвать медленное расширение газа до конечного объема v_2 , надо поочередно снимать самые маленькие гирьки, например, весом 1 г. Каждый раз после снятия гирьки давление газа будет слегка превышать внешнее давление; расширение газа прекращается, когда внешнее давление уравновешивается внутренним давлением, которое для идеального газа равно $p = nRT/v$. На рис. 34, б этот процесс изображен ступеньками (вертикальная черточка — снятие груза, горизонтальная — расширение до равновесного объема). В данном случае процесс еще не является вполне равновесным, так как изменение уравновешивающего давления происходит, хотя и с малой, но конечной скоростью.

Если же снимать груз бесконечно малыми порциями, давление газа каждый раз будет бесконечно мало превышать внешнее давление, и расширение станет вполне равновесным. В таком случае на графике $p-v$ надо вместо ступеньки изображать ее бесконечно малую форму, т. е. точку, а весь процесс представить непрерывным рядом точек, т. е. кривой (*изотерма расширения ab* , рис. 34, б).

Расширение будет быстрым и неравновесным, если снимать крупные гири. Графически процесс представится совокупностью больших ступенек (рис. 34, в). При каждом подъеме поршня в газе возникают сложные макроскопические движения, которые потом затухают под влиянием сил трения. В результате не вся первоначальная кинетическая энергия, переданная поршню, превращается в теплоту, поглощаемую термостатом. Работа, совершаемая против внешнего давления в неравновесном процессе (заштрихованная площадь под ломаной линией на рис. 34, б, в), оказывается меньшей, чем в равновесном процессе (площадь под изотермой ab). Аналогичное неравенство работ свойственно любым другим процессам.

К разновидностям равновесных процессов относятся *термодинамически обратимые процессы*, которые могут идти как в прямом, так и в обратном направлениях при бесконечно малом изменении действующих на систему сил без изменения работоспособности системы в обоих направлениях. Таким образом, обратимые процессы должны протекать бесконечно медленно, через одну и ту же непрерывную последовательность состояний равновесия в обоих направлениях (точки на кривой ab , рис. 34) и так, чтобы после возвращения системы в первоначальное состояние ни в окружающей среде, ни в самой системе не осталось никаких изменений.

Неравновесные процессы всегда в какой-то мере *необратимы*, так как возвращение системы в исходное состояние связано с изменением состояния внешней среды вследствие большей затраты работы по сравнению с той, которая получается в прямом процессе (на рис. 34, в видно, что работа неравновесного расширения газа меньше работы неравновесного сжатия).

Поскольку любой вполне равновесный процесс практически неосуществим, то обратимый процесс есть идеальный процесс. Однако понятием обратимого процесса пользуются широко, и это оправдывается рядом соображений. Во-первых, работа в обратимом (равновесном) процессе максимальна, и, сравнивая реальный процесс с обратимым, можно судить о его эффективности в прямом и обратном направлениях. Во-вторых, выбирая границы системы так, чтобы не было больших перепадов температур, давлений и концентраций, реальный процесс (например, химическую реакцию) можно представить протекающим бесконечно медленно и обратимо. Это позволяет наиболее просто и однозначно рассчитать изменения термодинамических свойств системы.

§ 4. Парциальные молярные величины. Многие реакции и физико-химические процессы происходят в растворах. Введем новые понятия и установим уравнения, которые можно использовать для расчета

термодинамических свойств растворов и вывода в дальнейшем других важных соотношений.

Экстенсивные свойства чистого вещества определяются количеством, температурой и давлением, а интенсивные — температурой и давлением. На первый взгляд кажется, что то же самое можно сказать о растворе. Тогда любое экстенсивное свойство раствора рассчитывалось бы аддитивно, из соответствующих свойств чистых компонентов раствора и их количеств. Например, при постоянных p и T общий объем раствора должен бы равняться сумме $n_1v_1 + n_2v_2 + \dots$, в которой n_1v_1 и n_2v_2 и т. д. соответственно количества молей и мольные объемы компонентов. Но в действительности такие расчеты не согласуются с опытом*, и мы вынуждены считать, что для растворов экстенсивные свойства определяются давлением, температурой и количеством каждой составной части, а интенсивные — давлением, температурой и составом, т. е. относительным количеством компонентов. В связи с этим для термодинамического описания растворов вводится понятие парциального мольного свойства.

Рассмотрим раствор из j компонентов, числа молей которых n_1, n_2, \dots, n_j . Пусть G — любое экстенсивное свойство раствора, например, объем, внутренняя энергия, теплоемкость, зависящее от p, T и чисел молей компонентов:

$$G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_j). \quad (\text{IV.1})$$

Дифференцирование по всем переменным дает:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, \Sigma n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, T, \Sigma n_j} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p, T, \Sigma n_j} dn_j, \quad (\text{IV.2})$$

где индекс Σn_j означает, что число молей каждого компонента, кроме компонента i , сохраняется постоянным; индекс N указывает на постоянство молей всех компонентов. Частные производные по числу молей каждого компонента

$$\bar{G}_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, \Sigma n_j}; \quad (\text{IV.3})$$

$$\bar{G}_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, T, \Sigma n_j}; \quad (\text{IV.4})$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\bar{G}_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p, T, \Sigma n_j} \quad (\text{IV.5})$$

называются *парциальными мольными величинами*. Их можно рассматривать как приращение (или убыль) свойства \bar{G} , происходящее от добавления 1 моль данного компонента к большому количеству рас-

*Например, если к 100 мл серной кислоты добавить 100 мл воды, то объем раствора будет не 200 мл, а 182 мл. Говорят, что образование раствора сопровождается *сжатием*.

твор (при условии постоянства температуры, давления и чисел молей других компонентов).

Перепишем уравнение (IV.2), введя в него обозначения (IV.3), (IV.4), (IV.5):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} dp + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots + \bar{G}_j dn_j. \quad (IV.6)$$

При условии $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ получаем

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots + \bar{G}_j dn_j. \quad (IV.7)$$

В уравнении (IV.7) каждое произведение $\bar{G}dn$ содержит n -фактор экстенсивности. Очевидно, парциальные молярные величины \bar{G}_i выражают не экстенсивные, а интенсивные свойства раствора. Они зависят не от общего количества компонентов, а только от состава. Поэтому, если к раствору прибавить одновременно столько отдельных компонентов, что относительное количество их не изменится, то и парциальные молярные величины останутся прежними.

Проинтегрируем уравнение (IV.7) при условии, что n_1, n_2, \dots возрастают, сохраняя постоянные относительные значения:

$$\int_0^G dG = \bar{G}_1 \int_0^{n_1} dn_1 + \bar{G}_2 \int_0^{n_2} dn_2 + \dots + \bar{G}_j \int_0^{n_j} dn_j;$$

$$G = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \dots + \bar{G}_j n_j. \quad (IV.8)$$

Уравнение (IV.8) показывает, что экстенсивное свойство раствора определяется количествами и парциальными молярными величинами отдельных компонентов. Если состав раствора изменяется, то изменяются и парциальные молярные свойства. Тогда общее дифференцирование уравнения (IV.8) при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ дает

$$dG = n_1 d\bar{G}_1 + \bar{G}_1 dn_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots + \bar{G}_j dn_j. \quad (IV.9)$$

Комбинируя (IV.9) и (IV.7), получим:

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \dots + n_j d\bar{G}_j = 0. \quad (IV.10)$$

Для двухкомпонентного (бинарного) раствора:

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0$$

или

$$d\bar{G}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{G}_2. \quad (IV.11)$$

Уравнения (IV.10) и (IV.11) показывают, что парциальные молярные величины изменяются взаимосвязанно. Например, если для бинарного раствора $d\bar{G}_1 > 0$, т. е. \bar{G}_1 возрастает, то $d\bar{G}_2 < 0$, т. е. \bar{G}_2 уменьшается и притом соответственно отношению n_2/n_1 .

Численные значения парциальных молярных величин находят из экспериментального изучения зависимости свойства раствора от концентрации. Пусть, например, для объема раствора V при $p = \text{const}$

и $T = \text{const}$ эта зависимость передается уравнением $V = a + bm + cm^2$, в котором m — весовая концентрация растворенного вещества; a , b и c — постоянные эмпирические коэффициенты. Дифференцирование уравнения по m дает $\bar{V}_2 = \frac{dV}{dm} = b + 2cm$. Подставив $V = a + bm + cm^2$ и \bar{V}_2 в уравнение $V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2$, находим \bar{V}_1 : $a + bm + cm^2 = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2$; $\bar{V}_1 = \frac{a - cm^2}{n_1}$.

Применяются также различные графические методы определения парциальных мольных величин.

§ 5. Формулировки первого закона термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия. В 1840—1849 гг. Джоуль впервые с помощью разнообразных и точных опытов установил эквивалентность механической работы и теплоты: $A/Q = J$, где J — механический эквивалент теплоты — постоянная, не зависящая от способа и вида устройств для превращения работы A в теплоту Q *. В дальнейшем было доказано постоянство отношений других видов работы к теплоте, введено обобщающее понятие энергии и сформулирован закон сохранения и эквивалентности энергии: *при всевозможных взаимных превращениях различных видов энергии переход одного вида энергии в другой совершается в строго эквивалентных количествах; в изолированной системе сумма энергий есть величина постоянная*. Первый закон термодинамики является законом сохранения энергии в применении к процессам, которые сопровождаются выделением, поглощением или преобразованием теплоты в работу. В химической термодинамике действие 1-го закона распространяется на ту универсальную форму энергии, которая называется внутренней энергией.

Первый закон термодинамики формулируется по-разному. Одна формулировка выражается соотношением эквивалентности $A = JQ$. Другая, частная формулировка, в качестве постулата, вытекающего из опыта, утверждает следующее: *в адиабатически изолированной системе при переходе из одного определенного состояния в другое определенное состояние работа не зависит от того, как совершается процесс, а зависит только от начального и конечного состояния системы*, т. е. $A_1 = A_2 = A_3 \dots = \text{const}$. Эта формулировка равноценна невозможности вечного двигателя 1-го рода, т. е. устройства, позволяющего получать положительную работу без какого-либо изменения в состояниях тел.

Из независимости работы от пути перехода вытекает существование некоторой функции состояния — энергии системы. Действительно, работа системы при переходе системы в состояние 2 из некоторого исходного состояния 1 может быть выражена интегралом $A_{12} = \int_1^2 f dl$.

* По современным данным $J = 4,1868$ Дж/кал (точно) или $J = 1$, если согласно системе единиц СИ, работу и теплоту выражать в джоулях. Далее в книге будет принята $J = 1$ и, следовательно, $A = Q$.

Если для адиабатического процесса произвести интегрирование по циклу, то согласно предыдущей формулировке получим $\oint \delta l = 0$. Но в этом случае подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции состояния. Функцию возьмем с обратным знаком и обозначим $U = f(T, v)$. Таким образом, $-\delta U = \delta l = dA_{12}$; $A_{12} = -\int_1^2 \delta U = U_1 - U_2 = -\Delta U^*$, т. е. работа

совершается за счет убыли этой функции. Очевидно, функция U — внутренняя энергия системы, поскольку принято, что U определяется термодинамическими свойствами самой системы — ее температурой и объемом **.

Если система изолирована и в ней совершается круговой процесс, то $A = Q = -\Delta U = 0$ и $U_1 = U_2 = \dots = \text{const}$, т. е. запас внутренней энергии не изменяется: *внутренняя энергия изолированной системы постоянна*. Это — также формулировка первого закона.

В некруговом процессе работа равняется теплоте только в отдельных случаях, например, при изотермическом расширении идеального газа. В общем же случае $Q \neq A$, так как помимо превращения теплоты в работу происходит изменение самой системы. Следовательно, можно написать $Q - A = \Delta U$ или для бесконечно малого изменения

$$\delta Q - \delta A = dU. \quad (\text{IV.12})$$

Это — общее уравнение, выражающее первый закон термодинамики. Оно служит основой для формального определения внутренней энергии по измеряемой разности $Q - A$.

Необходимо иметь в виду, что в термодинамике поглощаемая системой теплота считается положительной, а выделяемая — отрицательной; работа считается положительной, если она совершается системой против внешних сил, и отрицательной, если она производится внешними силами над системой (например, при сжатии газа). Таким образом, внутренняя энергия системы будет увеличиваться при поглощении теплоты и работе внешних сил.

Поскольку внутренняя энергия есть функция состояния, изменение ее в процессе однозначно определяется начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода из одного состояния

в другое, т. е. $\int_1^2 \delta U = U_2 - U_1 = \Delta U$ и $\oint \delta U = 0$. В противополож-

ность внутренней энергии работа зависит от пути перехода. Например, при обратимом расширении газа производится большая работа, чем при необратимом расширении. Этой особенностью обладает и теплота. Таким образом, в уравнении (IV.12) величины δQ и δA — бесконечно малые количества теплоты и работы, они не являются полными диффе-

* Здесь и далее символ Δ означает разность между значением свойства для конечного состояния (в частности, для продуктов реакции) и для начального состояния (для исходных веществ).

** Предполагается, как принято в химической термодинамике, что система неподвижна и на нее не действуют внешние силовые поля. В этом случае полная энергия системы равна внутренней энергии.

ренциалами, т. е. $\oint \delta Q \neq 0$ и $\oint \delta A \neq 0$. Формально это свойство Q и A служит для отличия их от энергии. По существу же теплота и работа представляют собой две различные формы передачи энергии от одного тела к другому, они характеризуют процесс, но не состояние системы. Следует заметить, что работа dA может быть суммой

$$dA = dA' + p dv,$$

где dA' — работа против гравитационных, электрических и других сил, т. е. не связанная с изменениями термодинамических параметров тел (так называемая *полезная работа*); $p dv$ — работа преодоления внешнего давления p , необходимая для удержания системы в состоянии механического равновесия. Если на систему действует только постоянное внешнее давление, а другие силы отсутствуют, то $A' = 0$, и уравнение (IV.12) принимает вид:

$$\delta Q = dU + p dv. \quad (\text{IV.13})$$

Применительно к этому случаю рассмотрим два важных процесса — изохорный и изобарный.

При *изохорном процессе* ($v = \text{const}$, $p dv = 0$), согласно уравнению (IV.13) имеем

$$\delta Q_v = dU \quad (\text{IV.14})$$

или для конечного изменения

$$Q_v = \int_1^2 dU = \Delta U \quad (\text{IV.15})$$

(подстрочная буква указывает на условие постоянства объема).

Таким образом, в изохорном процессе величина δQ_v приобретает свойства полного дифференциала и теплота не зависит от пути превращения. Если теплоту измерять в калориметре с постоянным объемом, то можно определить приращение (или убыль) внутренней энергии системы. Реакции при $v = \text{const}$ могут быть осуществлены: а) в закрытой бомбе; б) между твердыми телами или жидкостями без выделения газа; в) между газами, если число молекул остается постоянным, например, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ (газ).

Для *изобарного процесса* ($p = \text{const}$), в котором совершается только работа расширения $A = \int_1^2 p dv = p (v_2 - v_1)$, в качестве энергетической характеристики используется не внутренняя энергия, а другая функция состояния — *энтальпия*:

$$H = U + pv. \quad (\text{IV.16})$$

Понятие об энтальпии прямо вытекает из уравнения (IV.13), если его представить в виде:

$$\delta Q_p = dU + p dv = d(U + pv).$$

Так как p и v — параметры состояния, а U — функция состояния, то и сумма $U + pv$ является также функцией состояния и ее измене-

ние не зависит от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояния. Поэтому после интегрирования получим

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (\text{IV.17})$$

Следовательно, теплота, поглощенная в изобарном процессе, служит мерой приращения энтальпии системы. Изменение энтальпии проявляется в изменении температуры, агрегатного состояния (плавление, кристаллизация, испарение), в химических превращениях. Как и внутренняя энергия, энтальпия — экстенсивное термодинамическое свойство. Для чистых веществ величину энтальпии относят обычно к 1 молю.

§ 6. Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры. Теплоемкостью называется отношение количества теплоты Q , поглощенной однородным телом с массой m (1 г или 1 моль) к повышению температуры $\Delta T = T_2 - T_1$, которым сопровождается нагревание. Так как теплоемкость зависит от температуры, целесообразно определять ее как предел отношения теплоты к изменению температуры, т. е.

$$c = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT},$$

где δQ — малое количество теплоты, необходимое для повышения температуры тела от T до $T + dT$. Отнесенная таким образом к температуре T теплоемкость называется *удельной* или *мольной истинной теплоемкостью*. Ее значение вычисляется из экспериментально определяемой средней теплоемкости $Q/\Delta T$ для интервала температур $T_2 - T_1$.

Поскольку теплота δQ зависит от пути процесса, необходимо указывать условия, которые определяют путь. Так, получают при постоянном объеме теплоемкость $c_v = \frac{\delta Q_v}{dT}$ и при постоянном давлении теплоемкость $c_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$. В изохорном и в изобарном процессах для бесконечно малого изменения имеем $\delta Q_v = dU$ и $\delta Q_p = dH$, поэтому

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{и} \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{IV.18})$$

Данные выражения применимы как к чистому веществу, так и к любой гомогенной системе с постоянным составом.

В кинетической теории доказывается, что теплоемкость идеального газа не зависит от температуры. Она равна $\frac{3}{2}R$ для одноатомного газа и $\frac{5}{2}R$ для двухатомных молекул в тех случаях, когда можно пренебречь их колебательной энергией. Теплоемкость реальных газов в общем зависит от температуры и увеличивается с ростом последней. Возрастание теплоемкости газов происходит тем сильнее, чем легче проявляются вращательные и колебательные виды движения в молекуле по мере повышения температуры и чем сложнее молекула. То же самое свойственно жидкостям и твердым телам.

Температура не одинаково влияет на теплоемкость в разных интервалах температур.

I. Область, примыкающая к абсолютному нулю температур. Здесь теплоемкость с понижением температуры уменьшается так, что обнаруживается ее явное стремление к нулевому значению при 0 К. Для кристаллических тел зависимость теплоемкости от температуры в этой области хорошо передается теоретическим уравнением Дебая:

$$c_v = 3R \frac{12\pi^4}{15} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = aT^3 \text{ Дж/(г·атом·К)}, \quad (\text{IV.19})$$

в котором $\theta = \frac{h\nu_m}{k}$ имеет размерность температуры и называется *характеристической температурой* вещества, так как в нее входит предельная, характерная для данного вещества частота колебаний атомов кристаллической решетки ν_m и две постоянные: h — постоянная Планка и k — постоянная Больцмана. Согласно уравнению (IV.19) теплоемкость есть однозначная функция T/θ . При равных значениях безразмерной величины T/θ теплоемкости различных веществ совпадают. Это свойство позволяет по одному значению c_v найти величину T/θ , а затем θ . Подставляя θ в уравнение (IV.19), находят c_v при любой температуре. Расчеты c_v облегчаются, если пользоваться таблицами функций Дебая.

II. Область от 0 К до комнатных температур. Для твердых тел в области 0—50 К может быть пригодно уравнение Дебая, а при более высоких температурах — уравнение Эйнштейна:

$$c_v = \frac{3R (\theta/T)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}, \quad (\text{IV.20})$$

где $\theta = \frac{h\nu_0}{k}$ — включает ν_0 — собственную частоту колебаний молекулы. При расчетах поступают так же, как описано выше, и пользуются таблицами функций Эйнштейна.

Для газов при невысоких давлениях применяются другие функции T/θ или эмпирические уравнения (на участке со стороны комнатных температур). В области проявлений энергии вращения, т. е. при очень низких температурах, теплоемкость c_v многоатомных молекул постоянна и равна $\frac{5}{2}R$. Для одноатомных газов c_v при любых температурах равна $\frac{3}{2}R$.

Теплоемкость жидкостей мало зависит от температуры и приближенно может считаться равной примерно 1,7—2,6 Дж/(г·К). Исключение составляет H_2O и NH_3 (4,2 Дж/(г·К)), Hg (~0,12), SiCl_4 (~0,8) и некоторые другие жидкости.

III. Область от комнатных температур до ~1500 К. В этом интервале температур, наиболее важном для химической технологии, зависимость c_p (или c_v) от T выражается эмпирическими уравнениями типа:

$$c_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 \quad (\text{IV.21})$$

или

$$c_p = a + bT - c'T^{-2}, \quad (\text{IV.22})$$

где a_0, a_1, a_2, a, b, c' — коэффициенты, получаемые при обработке методом наименьших квадратов серий измерений теплоемкости. Например, для кислорода при $p = 1010,8 \cdot 10^2$ Па (1 атм) и в интервале 300—2000 К

$$c_p = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Если c_p выражать в кал·моль⁻¹·град⁻¹, то коэффициенты, конечно, будут иметь другие значения.

Уравнения (IV.21) и (IV.22) справедливы только для рекомендованной области температур. Небольшие экстраполяции за пределы этой области возможны, если на участках экстраполяции не происходит разложения или фазового превращения вещества. При фазовых превращениях теплоемкость меняется скачкообразно.

§ 7. Зависимость внутренней энергии и энтальпии от температуры.

Чтобы найти значение внутренней энергии U_T или энтальпии H_T при температуре T , надо интегрировать в пределах от 0 К до T уравнения $dU = c_v dT$ при $v = \text{const}$ и $dH = c_p dT$ при $p = \text{const}$:

$$U_T = U_0 + \int_0^T c_v dT; \quad (\text{IV.23})$$

$$H_T = H_0 + \int_0^T c_p dT. \quad (\text{IV.24})$$

Однако ни U_T , ни H_T по уравнениям (IV.23) и (IV.24) вычислить нельзя, так как неизвестно абсолютное значение внутренней энергии U_0 , а значит и энтальпии H_0 при 0 К. Поэтому фактически вычисляются разности $U_T - U_0$ и $H_T - H_0$ по известным температурным зависимостям, а также изменениям внутренней энергии и энтальпии при возможных агрегатных превращениях. Например, величина $H_T - H_0$ для бензола при 373 К равна

$$H_T - H_0 = \int_0^{T_{\text{пл}} 273,65} c_{p(\text{т})} dT + \Delta H_{\text{пл}} + \\ + \int_{278,65}^{T_{\text{кип}} 353,15} c_{p(\text{ж})} dT + \Delta H_{\text{исп}} + \int_{353,15}^{373} c_{p(\text{г})} dT,$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ — мольные теплоты плавления и испарения бензола. Индексы (т), (ж), (г) означают твердое, жидкое и газообразное состояние.

Часто за нижний предел интегрирования берут не 0 К, а 298,15 К (25° С), и расчеты относят к определенному, стандартному агрегатному состоянию вещества при $p = 1$ атм. Тогда значения интегралов

$\int_{298}^T c_v dT$ и $\int_{298}^T c_p dT$ будут равны $U_T - U_{298}$ и $H_T - H_{298}$, где верхний

индекс $^{\circ}$ указывает на стандартное состояние вещества. Величины $U_T^{\circ} - U_{298}^{\circ}$ и $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ полезны для машинных расчетов химических равновесий и помещаются в справочные таблицы.

Г Л А В А V

ТЕРМОХИМИЯ

§ 1. Термохимические уравнения. *Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций, а также теплоты образования и разбавления растворов.* Термохимические данные и обобщающие их закономерности используются в инженерной практике для составления тепловых балансов физико-химических процессов и для расчета констант равновесия. В теоретической химии по результатам термохимических измерений вычисляют энергии химических связей в молекулах.

Калориметрически измеряемая теплота химического превращения зависит от количеств реагентов и условий проведения опыта. Она называется *тепловым эффектом реакции*, если результаты измерений отнесены: 1) к стехиометрическим количествам реагентов; 2) к постоянному давлению; 3) к одинаковой температуре исходных веществ и продуктов реакции и 4) если во время реакции не совершается полезной работы ($A' = 0$).

Теплота реакции есть следствие того, что энергия продуктов отличается от энергии исходных веществ. При $p = \text{const}$ и $A' = 0$ энергетической характеристикой веществ является энтальпия. Поэтому тепловой эффект реакции Q_p равен разнице суммарной энтальпии продуктов H_2 и суммарной энтальпии исходных веществ H_1 :

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

где $H_2 = \sum (n H)_{\text{кон}}$ и $H_1 = \sum (n H)_{\text{нач}}$ — суммарные энтальпии продуктов и исходных веществ, n — стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции.

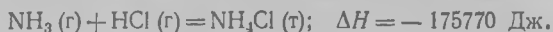
Так как ΔH зависит от начального и конечного состояния, а не от пути превращения, то и теплота реакции обладает этим свойством; она может называться *энтальпией реакции*. Если $v = \text{const}$, то в расчетах должен использоваться изохорный тепловой эффект $Q_v = \Delta U$, однако реакции при $v = \text{const}$ встречаются сравнительно редко. В случае необходимости для пересчета Q_p в Q_v применяется формула

$$Q_p = Q_v + p\Delta v = Q_v + \Delta nRT, \quad (V.1)$$

где $\Delta n = (\sum n)_{\text{кон}} - (\sum n)_{\text{нач}}$ — изменение числа молей газообразных участников реакции в соответствии с ее стехиометрическим уравнением (предполагается, что газы — идеальные).

Реакции, в которых $H_2 < H_1$ и теплота выделяется, т. е. $\Delta H < 0$, называются *экзотермическими*. Реакции, протекающие с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), называются *эндотермическими*. Стехиометрическое уравнение реакции, содержащее указание о величине и знаке ΔH , называется *термохимическим*. Например, термохимическое уравнение экзотермической реакции образова-

ния хлорида аммония из аммиака и хлористого водорода запишется следующим образом *:

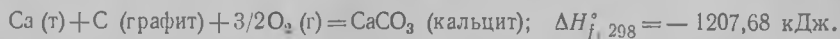


В термохимическом уравнении обязательно указание на агрегатное состояние вещества: (г) — газ; (т) — твердое (кристаллическое, аморфное, полиморфная модификация); (ж) — жидкое. Эти символы могут отсутствовать, если агрегатное состояние очевидно.

Основным источником накопления термохимических данных служат прямые измерения теплот реакций и теплот растворения. Измерение теплот реакций возможно при соблюдении двух условий: 1) когда в калориметре протекает только одна реакция и 2) реакция протекает до конца достаточно быстро, так что теплота за время ее измерения не успевает рассеиваться в окружающую среду. Если эти условия не обеспечены, прибегают к косвенному определению теплового эффекта, комбинируя известные теплоты других реакций на основе закона Гесса (см. § 3 этой главы). Наиболее часто в таких расчетах используют теплоты образования веществ и ионов, теплоты сгорания и теплоты растворения.

§ 2. Энтальпии образования, сгорания, растворения. В справочных таблицах тепловые эффекты отнесены к изобарным условиям и, таким образом, представляют и з м е н е н и е э н т а л ь п и и соответствующего процесса. Будем это иметь в виду, называя тепловой эффект энтальпией или кратким и принятым термином «теплота».

Теплотой образования называется тепловой эффект реакции образования 1 моль соединения из простых веществ, отвечающих их определенному состоянию при данной температуре. Обозначается $\Delta H_{f, \text{т}}^*$. Например, при $T = 298,15 \text{ К}$ теплота образования CaCO_3 в виде кристаллической модификации кальцита равна изменению энтальпии в реакции между металлическим кальцием, углеродом (графит) и кислородом:



Значок ° в обозначении ΔH_f^* указывает на то, что выбранные нами определенные состояния соответствуют *стандартным состояниям простых веществ (элементов)*. В качестве стандартного состояния т в е р д ы х веществ и ж и д к о с т е й принимают состояние их при давлении 1 атм и данной температуре. Если простое вещество имеет несколько твердых модификаций, то в стандартном состоянии выступает та кристаллическая модификация, которая термодинамически наиболее устойчива при данной температуре и давлении 1 атм (графит для углерода,

*Иногда применяется так называемая термохимическая система знаков, в которой положительной считается теплота, выделившаяся в реакции, а отрицательной — поглощенная теплота. В этом случае теплота обычно вписана в правую часть уравнения реакции:



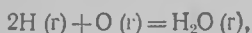
В настоящее время термохимическая система знаков не рекомендуется.

** Подстрочный индекс *f* — первая буква слова *formamentum* — образование.

ромбическая форма для серы и т. д.). Если при данной температуре давление пара устойчивой модификации превышает 1 атм, в качестве стандартного выбирается состояние идеального газа. Какие-либо отступления от правил в выборе стандартного состояния оговариваются. Для чистых газов стандартным считается гипотетическое состояние при давлении, равном нулю при данной температуре.

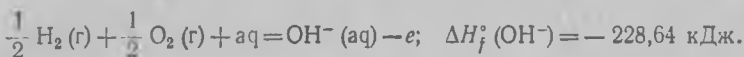
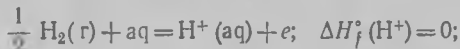
Для удобства сопоставления теплоты образования относят к температуре 298,15 К (25,00° С). Стандартные теплоты образования ΔH_f° , 298 можно найти в справочных таблицах термодинамических величин. Лишь для немногих веществ (CO_2 , HCl , H_2O и др.) теплоты образования измерены непосредственно. Для большинства соединений прямой синтез из элементов в калориметре неосуществим, и теплоты образования вычисляются косвенным путем.

Если 1 моль газообразного соединения образуется не из простых веществ, а из атомов, например:



то убыль энтальпии в этом процессе называется *атомной теплотой образования* ($\Delta H_{\text{атом}}$). Величины $\Delta H_{\text{атом}}$ служат для определения энергий химических связей (см. пример 5 этой главы).

Теплотой образования иона в водном растворе называется изменение энтальпии в реакции образования 1 г-экв ионов из простых веществ, например:

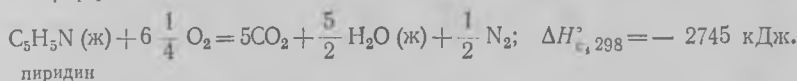
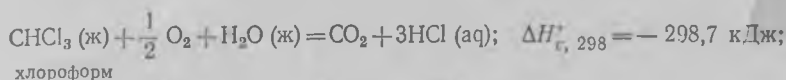
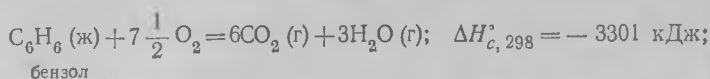


Символ аq означает неопределенно большое количество воды; e — отрицательный заряд (электрон). Теплоты образования ионов непосредственно не измеряются, так как ионам одного знака всегда сопутствуют ионы другого знака. Но если условно принять теплоту образования иона H^+ равной нулю, можно рассчитать относительные теплоты образования для других ионов. Эти величины приводятся к стандартным условиям* и табулируются. Теплоты образования ионов необходимы для расчетов энтальпий ионных реакций и констант равновесия в достаточно сильно разбавленных растворах.

Теплотой сгорания называется убыль энтальпии в реакции сгорания 1 моль простого вещества или соединения до соответствующих окисленных форм элементов. Последние определяются условиями сжигания вещества в калориметрической бомбе. Так, водород и углерод окисляются в большинстве случаев до H_2O и CO_2 , галогенсодержащие вещества — до свободного галогена или галогеноводородной кислоты, сера — до SO_2 , азот — до N_2 или HNO_3 и т. д. Состояние конечных продуктов оговаривается, если теплоты сгорания представлены в таб-

* Для растворов электролитов стандартным считается состояние, в котором активность растворенного вещества равна 1 (бесконечно разбавленный раствор).

лицах, или указывается в термохимических уравнениях:



Теплоты сгорания, найденные калориметрически, пересчитывают на стандартные условия, относят к температуре 298,15 К и обозначают $\Delta H_{c, 298}^{\circ}$ (подстрочный индекс *c* — первая буква слова *combustum* — сгорание). Они используются для определения теплот образования органических веществ и теплот реакций (примеры 2, 3 в § 4 этой главы).

Теплота растворения в общем случае включает в себя теплоты разрушения кристаллической решетки (для твердых веществ), ионизации и сольватации *. Знак теплоты растворения определяется тем процессом, который энергетически сильнее выражен. Так, при растворении газов выделение теплоты в процессе сольватации количественно превышает затраты энергии на разъединение молекул растворителя, на равномерное распределение молекул газа по объему раствора и на их возможную ионизацию. Поэтому в целом газ растворяется в жидкости с выделением теплоты. Для многих кристаллических солей при сольватации выделяется меньше теплоты, чем поглощается в процессе разрушения решетки, и поэтому теплота растворения положительна. При обратном соотношении теплот растворение происходит экзотермически.

Теплота растворения зависит от того, как образуется раствор, и от концентрации раствора. Раствор любой заданной концентрации можно приготовить смешением чистых компонентов или добавлением одного из компонентов к раствору с некоторой начальной концентрацией. Изменение энтальпии при растворении 1 моль чистого вещества в таком количестве молей растворителя, которое отвечает получению раствора желаемой концентрации, называется *интегральной теплотой растворения*. Запись



несет информацию об интегральной теплоте растворения 1 моль H_2SO_4 в 100 моль воды, т. е. о теплоте образования раствора с моляльностью $m = 0,5551$ при температуре 298 К. Зависимость интегральной теплоты растворения от числа молей растворителя выражается графиком, эмпирическим уравнением или таблицей.

Дифференциальной теплотой растворения называется изменение энтальпии, вызванное растворением 1 моль вещества в таком большом

* Сольватацией называется межмолекулярное взаимодействие частиц растворенного вещества и растворителя, приводящее к перестройке физической структуры растворителя и к образованию агрегатов частиц обоих видов (сольватов).

объеме раствора данного вещества с данной концентрацией, что прибавление еще одного моля вещества не приводит к заметному изменению концентрации. Иначе говоря, это есть *парциальная молярная энтальпия* H_2 данного растворенного компонента 2:

$$\bar{H}_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}$$

где H — энтальпия раствора, состоящего из n_1 моль растворителя и n_2 моль растворенного вещества. Дифференциальные теплоты растворения не могут быть определены калориметрически, они вычисляются из интегральных теплот или из других данных.

Интегральные теплоты широко используются в расчетах теплот образования и теплот других реакций по закону Гесса. Дифференциальные теплоты растворения характеризуют термодинамические свойства растворов и процесс их образования.

§ 3. Закон Гесса. В 1836 г. Г. И. Гесс открыл основной закон термохимии, который является частным случаем первого закона термодинамики применительно к химическим реакциям, протекающим в изохорных или изобарных условиях. Закон Гесса устанавливает: *если из данных исходных веществ можно получить заданные конечные вещества различными путями, то суммарная теплота на одном каком-нибудь пути равна суммарной теплоте процесса на любом другом пути, т. е. тепловой эффект химических реакций зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от пути перехода.*

Закон Гесса незаменим для расчета тех тепловых эффектов, которые нельзя измерить калориметрическим путем. Методика расчета заключается в том, что из ряда реакций с известными энтальпиями ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 , ... и реакции с неизвестной энтальпией ΔH составляют два логически связанных и химически обоснованных пути перехода из выбранного начального в выбранное конечное состояние. Приравняв суммы энтальпий на обоих путях превращения, получают уравнение с одной неизвестной ΔH . Предназначенные для такого действия термохимические данные можно представить или в виде цикла, или в виде термохимических уравнений, с которыми обращаются так же, как с алгебраическими уравнениями. Теплоты реакций должны сравниваться строго в одних и тех же условиях.

Применим закон Гесса к вычислению теплоты образования окиси углерода. При реакции $C + O_2$ в качестве конечного продукта образуется CO_2 , а при неполном сгорании — CO и CO_2 . Вследствие течения реакции в двух направлениях прямое определение теплоты образования CO неосуществимо. Однако образование двуокиси углерода может

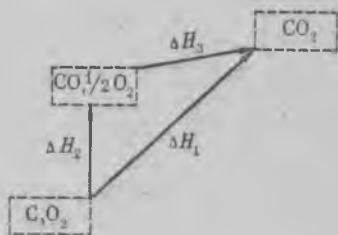
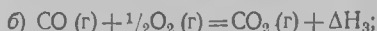
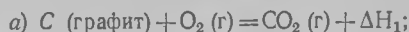
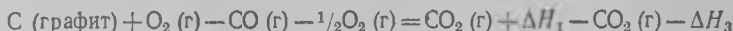


Рис. 35. Применение закона Гесса к вычислению теплового эффекта реакции образования CO

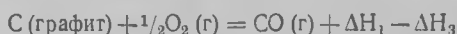
быть осуществлено двумя путями (рис. 35), ΔH_1 и ΔH_3 легко определяются опытным путем, а ΔH_2 — тепловой эффект образования CO — находят при помощи закона Гесса: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$, откуда $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$. Этот же результат получится, если написать следующие термохимические уравнения:



и из уравнения (а) вычесть уравнение (б) с учетом действительных знаков ΔH :

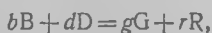


Так как разность (а) — (б) соответствует (в), то



§ 4. Расчеты энтальпии химических реакций. Закон Гесса имеет исключительное значение для получения новых данных об энтальпиях образования еще не изученных веществ и для расчетов тепловых эффектов разнообразных реакций. Рассмотрим несколько случаев, в которых решение может быть обобщено.

Примеры 1 и 2. Расчет теплоты реакции по теплотам образования и сгорания. Тепловой эффект любой химической реакции можно рассчитать по известным теплотам образования веществ, участвующих в реакции. Из закона Гесса следует, что *тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот образования веществ-продуктов реакции и теплот образования исходных веществ*; при составлении сумм теплот учитывается стехиометрия реакции. Таким образом, если дана реакция:



то ее тепловой эффект ΔH_x равен:

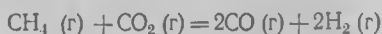
$$\Delta H_x = (g\Delta H_{f,G} + r\Delta H_{f,R}) - (b\Delta H_{f,B} + d\Delta H_{f,D})$$

или в общем случае

$$\Delta H_x = \sum (n\Delta H_f)_{\text{кон}} - \sum (n\Delta H_f)_{\text{нач}}. \quad (\text{V.2})$$

Если заданная температура равна 298 К, то в уравнение (V.2) подставляются стандартные энтальпии образования, взятые из справочника. Перед началом вычисления величины $\Delta H_{f, 298}^\circ$ помещают под формулами веществ в уравнении реакции.

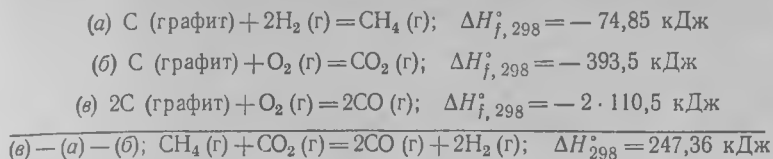
Например,



$$\Delta H_{f, 298}^\circ, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}: -74,85 - 393,51 \quad 2 \cdot (-110,5) \quad 0$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -2 \cdot 110,5 - (-74,85 - 393,51) = 247,36 \text{ кДж.}$$

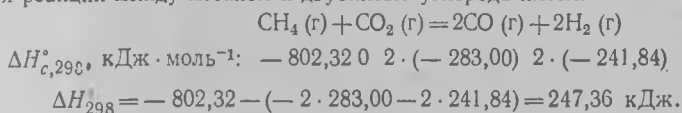
Правило для вычисления теплоты реакции, выраженное уравнением (V.2), доказывается в данном примере сочетанием следующих реакций:



Подобным же образом, но из рассмотрения теплот сгорания получим, что *тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и теплот сгорания продуктов реакции с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов, т. е.*

$$\Delta H_x = \sum (n\Delta H_c)_{\text{нач}} - \sum (n\Delta H_c)_{\text{кон}}. \quad (\text{V.3})$$

Для реакции между метаном и двуокисью углерода имеем:

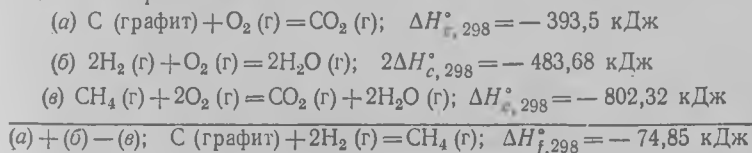


Пример 3. Расчет теплоты образования органического соединения. Как правило, калориметрическое определение теплоты образования органического вещества невозможно. Но если известна теплота сгорания каждого элемента, входящего в состав соединения, и теплота сгорания самого вещества, можно воспользоваться законом Гесса и получить уравнение

$$\Delta H_f = \sum (n\Delta H_{c, \text{эле}}) - \Delta H_{c, \text{вещ}}, \quad (\text{V.4})$$

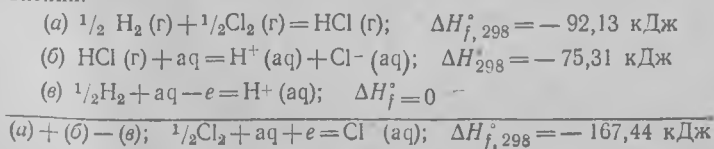
где $\sum n\Delta H_{c, \text{эле}}$ — сумма теплот сгорания составляющих элементов, $\Delta H_{c, \text{вещ}}$ — теплота сгорания вещества.

В справедливости уравнения (V.4) можно убедиться, рассмотрев расчет теплоты образования газообразного метана:



Пример 4. Расчет теплоты образования иона. Для определения этой величины необходимо знать теплоту образования вещества, содержащего данный ион, его интегральную теплоту растворения, экстраполированную к бесконечно разбавленному раствору (или теплоту нейтрализации в бесконечно разбавленном растворе), а также теплоту образования сопутствующего иона.

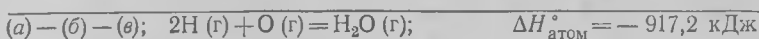
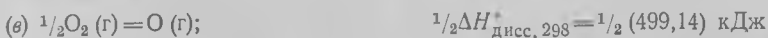
Так, теплота образования иона $\text{Cl}^- (\text{aq})$ определится из совокупности следующих уравнений:



Пример 5. Расчет атомной теплоты образования и энергии химической связи. Применение закона Гесса к соответствующему циклу показывает, что для вычисления атомной теплоты образования необходимо из теплоты образования соединения в газообразном состоянии вычесть сумму теплот диссоциации простых веществ *, т. е. необходимо воспользоваться уравнением:

$$\Delta H_{\text{атом}} = \Delta H_f - \sum (n \Delta H_{\text{дисс}}). \quad (V.5)$$

Например, для воды получим:



Атомные теплоты образования — всегда отрицательные величины. Если в молекуле все химические связи одноступенчатые, то деление $\Delta H_{\text{атом}}$ на число связей дает величину энергии образования связи. Таким образом, энергия связи О—Н равна: $-\frac{\Delta H_{\text{атом}}}{2} = -458,6 \text{ кДж}$. Обычно энергиям связи приписывают обратный, термохимический знак (т. е. подразумевают энергию разрыва связи), тогда $E_{\text{О—Н}} = 458,6 \text{ кДж}$.

§ 5. Энергии химических связей и их использование в термохимических расчетах. Энергия химической связи представляет собой ту долю энергии, поглощаемой при полной диссоциации молекулы на свободные атомы, которая приходится на данную связь. Сумма таких энергий для всех химических связей в молекуле равна атомной теплоте образования вещества. Расчет энергии связи, рассмотренный выше, является простейшим. В более сложных соединениях, содержащих разные химические связи, на энергию данной связи влияют все остальные. Тем не менее, путем ряда упрощений и отбора лучших экспериментальных результатов получены более или менее удовлетворительные значения энергий связи между различными атомами. Они часто используются для расчета энтальпий образования веществ по уравнению (V.5), особенно в тех случаях, когда имеют дело с только что синтезированными или плохо изученными соединениями и когда хотят оценить их относительную устойчивость или подсчитать теплоту реакции с участием этих веществ. Расчет дает удовлетворительный результат, если 1) атомы в молекуле связаны простыми связями; 2) имеют нормальную ковалентность, т. е. 3 для азота, 4 для углерода и т. д.

Иногда термохимические данные полезны для оценки химической структуры соединения. Например, если для молекулы бензола принять классическую структуру с чередованием простых и двойных

* Для твердых и жидких веществ теплота диссоциации заменяется теплотой сублимации и испарения, соответственно.

C—C-связей, то можно было бы ожидать, что

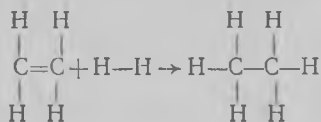
$$\Delta H_{\text{атом}}^* = -(3E_{\text{C-C}} + 3E_{\text{C=C}} + 6E_{\text{C-H}}) = \\ = -(3 \cdot 331,8 + 3 \cdot 585,8 + 6 \cdot 414,2) = -5237 \text{ кДж}$$

и

$$\Delta H_{f, 298}^* = \Delta H_{\text{атом}}^* + \sum (n \Delta H_{\text{дисс}}) = \\ = -5237 + (6 \cdot 711,3 + 3 \cdot 425,8) = 308,2 \text{ кДж.}$$

Однако в действительности стандартная теплота образования паров бензола равна лишь 82,9 кДж. Отсюда следует, что более стабильной должна быть другая структура, образование которой из атомов сопровождается большим выделением теплоты. Это — молекула с делокализованными молекулярными орбиталями.

Энергии связей могут использоваться для вычисления теплоты реакции. *Теплота реакции определяется по разности сумм энергий всех разрываемых связей и энергий всех вновь образующихся связей.* Например, для реакции гидрирования этилена



теплота реакции равна:

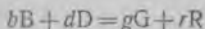
$$\Delta H = (E_{\text{H-H}} + E_{\text{C=C}}) - (E_{\text{C-C}} + 2E_{\text{C-H}}).$$

После подстановки значений E получаем

$$\Delta H = (436,0 + 587,8) - (331,8 + 2 \cdot 413,1) = -134,2 \text{ кДж.}$$

Экспериментальное значение равно $-136,8 \text{ кДж.}$

§ 6. Зависимость энтальпии реакции от температуры. При постоянном давлении теплота какой-либо реакции



равна изменению энтальпии:

$$\Delta H = (gH_{\text{G}} + rH_{\text{R}}) - (bH_{\text{B}} + dH_{\text{D}}).$$

Чтобы узнать, как зависит энтальпия реакции от температуры, продифференцируем это уравнение:

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = \left[g \left(\frac{dH_{\text{G}}}{dT} \right)_p + r \left(\frac{dH_{\text{R}}}{dT} \right)_p \right] - \left[b \left(\frac{dH_{\text{B}}}{dT} \right)_p + d \left(\frac{dH_{\text{D}}}{dT} \right)_p \right].$$

Так как $(dH/dT)_p = c_p$, то

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = (gc_{p, \text{G}} + rc_{p, \text{R}}) - (bc_{p, \text{B}} + dc_{p, \text{D}}) \quad (\text{V.6})$$

или сокращенно

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta c_p. \quad (\text{V.7})$$

Уравнение (V.7) называется *уравнением Кирхгофа (1858)*, оно показывает, что *при постоянном давлении температурный коэффициент теплового эффекта реакции* $\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)$ *равен разности* (Δc_p) *сумм мольных теплоемкостей продуктов и мольных теплоемкостей реагентов.* Если $\sum (nc_p)_{\text{кон}} > \sum (nc_p)_{\text{нач}}$, то $\Delta c_p > 0$, и тогда энтальпия реакции при повышении температуры увеличивается. Если же $\Delta c_p < 0$, то с ростом температуры энтальпия реакции уменьшается.

Для получения расчетной формулы уравнение Кирхгофа необходимо проинтегрировать. Точное решение требует учета зависимости теплоемкости каждого участника реакции от температуры. Пусть эта зависимость выражается уравнением (IV.21): $c_p = a_0 + a_1T + a_2T^2$. Подставив (IV.21) в (V.7), получим:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta a_0 + \Delta a_1T + \Delta a_2T^2,$$

где

$$\Delta a_0 = \sum (na_0)_{\text{кон}} - \sum (na_0)_{\text{нач}} = (ga_{0,G} + ra_{0,R}) - (ba_{0,B} + da_{0,D})$$

и аналогично

$$\Delta a_1 = (ga_{1,G} + ra_{1,R}) - (ba_{1,B} + da_{1,D}); \quad \Delta a_2 = (ga_{2,G} + ra_{2,R}) - (ba_{2,B} + da_{2,D}).$$

Интегрируя выражение

$$\int d(\Delta H) = \int \Delta a_0 dT + \int \Delta a_1T dT + \int \Delta a_2T^2 dT,$$

будем иметь:

$$\Delta H = \Delta a_0T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 + \frac{\Delta a_2}{3} T^3 + \text{const.}$$

Для нахождения константы интегрирования надо знать тепловой эффект данной реакции при какой-либо температуре, например при 298 К (в случае необходимости подсчитывается с помощью стандартных теплот образования или сгорания). Тогда

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \Delta a_0(T - 298) + \frac{\Delta a_1}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta a_2}{3}(T^3 - 298^3) \quad (\text{V.8})$$

Уравнение (V.8) называется *развернутым уравнением Кирхгофа*. Если уравнение Кирхгофа используется для расчета энтальпии реакции, протекающей в *р а с т в о р е*, то берутся не теплоемкости чистых компонентов, а их парциальные мольные величины, т. е. парциальные мольные теплоемкости

$$c_{pi} = \left(\frac{\partial c_p}{\partial n_i}\right)_{T, p, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial n_i}\right)_{p, \Sigma n_j}.$$

При интегрировании уравнения Кирхгофа в узких пределах температуры (несколько десятков градусов) можно усреднить теплоемкости веществ и считать их, а также Δc_p постоянными, тогда

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta c_p(T_2 - T_1).$$

ВТОРОЙ И ТРЕТИЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.
ЭНТРОПИЯ

§ 1. Предсказание возможности и направления процесса. Все процессы, в которых один вид энергии преобразуется в другой, строго подчиняются первому закону термодинамики. Однако этот закон, характеризуя превращение количественно и качественно, не дает указаний, возможен ли данный процесс вообще и, если возможен, то с какой полнотой он протекает.

Поставим, например, вопрос: может ли брусок металла, имеющий всюду одинаковую температуру, сам собой, т. е. без затраты энергии извне, нагреться с одного конца и охладиться с другого. Здесь нет ничего противоречащего первому закону, который утверждает лишь одно: если этот процесс происходит, то энергия, приобретенная на одном конце, точно равна потере энергии на другом конце бруска. Но опыт отрицает возможность данного перехода теплоты. Критерии осуществимости процесса в том или ином направлении устанавливаются вторым законом термодинамики.

Во многих случаях направленность процесса обнаруживается простыми наблюдениями. Так, все природные самопроизвольные процессы имеют одностороннюю направленность: вода стремится занять наинизший уровень; теплота — перейти от горячего тела к холодному; газы стремятся занять наибольший объем. В одном направлении совершаются процессы диффузии, образования ненасыщенного раствора при растворении, реакции разложения взрывчатых веществ, сгорания топлива, окисления металлов и др.

Несмотря на разнообразие, самопроизвольные процессы обладают некоторыми характерными признаками. Во-первых, в этих процессах часть энергии переходит в теплоту. Никогда не наблюдается обратного самопроизвольного превращения теплоты в механическую, электрическую, световую или другие виды энергии. Такая «деградация» энергии отражает переход системы из специфически упорядоченного состояния (направленное движение массы рабочего тела, поток электронов, поток фотонов) в состояние с беспорядочным, тепловым движением частиц. Во-вторых, самопроизвольные процессы можно использовать фактически или принципиально для получения полезной работы. По мере превращения система теряет способность производить работу, в конечном состоянии равновесия она имеет наименьший запас энергии. В-третьих, самопроизвольные процессы термодинамически необратимы. Систему нельзя вернуть в исходное состояние, не произведя каких-либо изменений в ней самой или в окружающей среде.

Наконец, в самопроизвольном процессе начальное состояние является менее вероятным по сравнению с каждым последующим и наименее вероятным по сравнению с конеч-

ны м. В полностью необратимых процессах вероятность существования системы в начальном состоянии исчезающе мала, поэтому можно совершенно пренебречь обратным процессом. Но в других случаях, например в обратимых химических реакциях, при образовании малорастворимых осадков и малодиссоциированных соединений, вероятности начального и конечного состояния отличаются не столь сильно. Благодаря этому наблюдаются как прямой, так и обратный процессы. В термодинамике термин «вероятность существования» отличается от понятия математической вероятности. Пока важно отметить, что термодинамическая вероятность характеризует ту или иную степень беспорядка в сообществе частиц, из которых состоят тела системы.

Любой из перечисленных признаков мог бы служить критерием осуществимости процесса. В частности, можно было бы использовать для этой цели энергию данного вида или ее фактор интенсивности и утверждать следующее: самопроизвольные процессы идут в сторону уменьшения энергии и выравнивания фактора интенсивности в разных частях системы. Достижение минимума энергии и одинакового значения фактора интенсивности служит признаком конца процесса, т. е. условием равновесия. Однако разнообразие факторов интенсивности затрудняет общее рассмотрение проблемы возможности процесса и равновесия. Без специального анализа неясно также, какая величина является фактором интенсивности для химических превращений. Что касается энергии, то она может быть искомым критерием только для чисто механических процессов, в которых превращение энергии в работу (и обратно) происходит без участия теплоты (свободное падение тела, течение невязкой жидкости, сжатие растянутой стальной пружины и т. д.). Кроме того, имеются процессы, которые идут самопроизвольно, хотя не сопровождаются изменением энергии (расширение идеального газа в пустоту, диффузионное смешение газов, растворение полиизобутилена в изооктане, реакция изотопного замещения $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2 \rightarrow 2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и др.). В таких процессах стремление к равновесию определяется не выигрышем энергии, а большей термодинамической вероятностью конечного состояния, т. е. большей беспорядочностью в расположении и движении частиц.

Вероятность состояния оценивается *энтропией*, особой функцией состояния, связанной с теплотой. В изолированной системе, где общая энергия постоянна, развитие любого самопроизвольного процесса обусловлено только *энтропийным фактором*. В этих условиях энтропия — универсальный критерий возможности, направления и предела протекания процесса. В закрытых и открытых системах в общем случае изменяется как энергия, так и энтропия, и о возможности самопроизвольного процесса судят по другим функциям состояния.

§ 2. Формулировки второго закона термодинамики. Второй закон термодинамики, как и первый, является постулатом, обоснованным большим опытом, накопленным человечеством. Он выражается разными, но по сути эквивалентными формулировками. В качестве одной из них принят *постулат Клаузиуса* (1850 г.): *теплота не может пере-*

ходить сама собой от менее нагретого тела к более нагретому. Так как обратный переход теплоты идет сам собой путем теплопроводности, то можно утверждать, что процесс теплопроводности необратим.

Закон о необратимости естественных процессов можно выразить также следующими словами: *различные виды энергии стремятся переходить в теплоту, а теплота стремится рассеяться*, т. е. распределиться между всеми телами равномерно.

Согласно формулировке Кельвина—Планка *невозможен периодический процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу* (т. е. поглощение системой теплоты из окружающей среды и отдача работы, эквивалентной этой теплоте, без каких-либо изменений в системе). Отсюда следует, что процесс превращения работы в теплоту, например путем трения, необратим. Этот же постулат известен как постулат о *невозможности вечного двигателя второго рода*.

§ 3. Энтропия. Математическое выражение второго закона термодинамики. Наиболее полезной для физико-химических целей является формулировка второго закона, связывающая самопроизвольность процесса с ростом энтропии. К ней ведет рассмотрение вопроса о теоретической полноте превращения теплоты в работу в обратимом цикле Карно.

Как известно из курса технической термодинамики, цикл состоит из четырех процессов (рис. 36): 1) изотермического расширения за счет теплоты Q_1 , подведенной к газу при температуре T_1 ; 2) адиабатического расширения; 3) изотермического сжатия при температуре T_2 ; в этом процессе газ теряет Q_2 единиц теплоты; 4) адиабатического сжатия до исходного состояния. Теплота, поглощаемая (или выделяемая) при изотермическом расширении (или сжатии) 1 моль идеального газа, равна

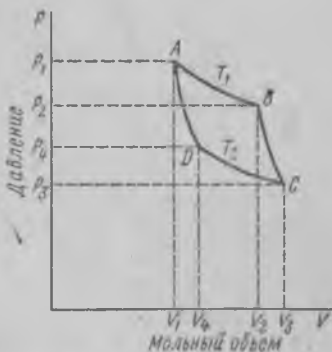


Рис. 36. Цикл Карно

$$Q = A = RT \ln \frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}} \quad (\text{VI.1})$$

При адиабатическом расширении (или сжатии) $Q = 0$, а работа равна

$$A = c_v (T_{\text{нач}} - T_{\text{кон}}). \quad (\text{VI.2})$$

Применение уравнений (VI.1), (VI.2) и уравнения адиабаты $T V^{\kappa-1} = \text{const}$ ($\kappa = c_p/c_v$) к соответствующим процессам цикла приводит к известному выражению для термодинамического коэффициента полезного действия η :

$$\eta = \frac{\Sigma A}{Q} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (\text{VI.3})$$

Так как $T_2 < T_1$, то $\eta < 1$.

Согласно теореме Карно замена идеального газа любым другим веществом не приведет к изменению к. п. д. цикла Карно, замена же цикла Карно любым другим циклом приводит к меньшему к. п. д. (теорема Клаузиуса—Карно). Таким образом, даже в случае идеальной тепловой машины превращение теплоты в работу не может быть 100%-ным.

Уравнение (VI.3) само по себе может служить выражением второго закона термодинамики. Однако оно интересно еще и тем, что позволяет ввести понятие энтропии, с помощью которого сущность 2-го закона термодинамики раскрывается в удобной и общей форме.

Перепишем уравнение (IV.3) в виде $\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$ для элементарного цикла Карно, осуществляемого между температурами T_1 и T_2 . Величина $\frac{\delta Q}{T}$ называется *приведенной теплотой*. Любой обратимый цикл произвольного вида можно разбить бесконечно большим числом адиабат и изотерм на множество i элементарных циклов Карно. Суммирование элементарных циклов дает $\sum \frac{\delta Q_i}{T} = 0$. В пределе ($i \rightarrow \infty$) эта сумма превратится в $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$. В теории интегралов доказывается, что если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции от параметров, определяющих состояние системы. Таким образом:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS, \quad (VI.4)$$

где S — некоторая функция состояния системы. Эта функция введена Клаузиусом (1850) и названа им *энтропией*. Выражение (VI.4) является математической записью второго закона термодинамики для обратимых процессов.

Подставляя в уравнение $dU = \delta Q - \delta A$ вместо δQ величину TdS , получим выражение первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов:

$$dU = TdS - \delta A. \quad (VI.5)$$

Уравнение (VI.4) и связанное с ним (VI.5) получены из (VI.3) для идеального, обратимого цикла Карно. В необратимом цикле к. п. д. η меньше, чем в обратимом цикле, т. е.

$$\left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \right)_{\text{необр}} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad \left(\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \right)_{\text{необр}} < 0.$$

Для произвольного необратимого цикла, разбитого на элементарные циклы Карно бесконечно большим числом адиабат и изотерм, получим $\sum \frac{\delta Q_i}{T} < 0$. В пределе эта сумма превратится в $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$. Отсюда следует, что

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}}. \quad (VI.6)$$

Теперь в качестве постулата и формулировки 2-го закона термодинамики можно принять следующее: *существует некоторое экстенсив-*

ное свойство системы S , называемое энтропией, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой системы:

а) в обратимом процессе $dS = \frac{\delta Q}{T}$;

б) в необратимом, самопроизвольном процессе $dS > \frac{\delta Q}{T}$.

Так как dS — полный дифференциал, то изменение энтропии в каком-нибудь процессе зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути перехода, т. е.

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Следовательно, если из состояния (1) в состояние (2) система переходит один раз обратимо, а другой раз необратимо, то в обоих случаях изменение энтропии будет одинаково. Выражения $dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{обр}$

и $dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{необр}$ надо понимать так, что их левые части всегда равны, а правые — не равны. Знак равенства указывает на способ расчета изменения энтропии, а именно: интегрироваться должны приведенные теплоты только для обратимых процессов. Если же процесс необратим, то он должен заменяться совокупностью обратимых процессов, приведенные теплоты которых далее интегрируются.

§ 4. Применение второго закона термодинамики к изолированной системе. Энтропия, как критерий самопроизвольности и равновесия процесса. Свойство энтропии быть критерием самопроизвольности и равновесия процесса обнаруживается при рассмотрении изолированной системы. Так как внутренняя энергия и объем такой системы постоянны, то согласно $\delta Q = dU + pdv$ теплообмен с внешней средой исключен, т. е. $\delta Q = 0$. Если $\delta Q = 0$, то из уравнения (VI.6) следует, что $dS > 0$.

Это неравенство — критерий самопроизвольности процесса, оно означает, что в изолированной системе возможен без затраты энергии только такой процесс, в результате которого энтропия системы возрастает. Данное утверждение — одна из формулировок 2-го закона термодинамики. Знак неравенства служит для оценки возможности самопроизвольного течения процесса.

Возрастание энтропии в самопроизвольном процессе характеризует неравноценность любых смежных состояний в смысле большей или меньшей возможности дальнейших изменений и совершения работы. Очевидно, в изолированной системе самопроизвольный процесс протекает до тех пор, пока система не перейдет в равновесное состояние, в котором энтропия имеет максимальное значение, т. е. при равновесии

$$(dS)_{U,v} = 0 \quad \text{и} \quad (d^2S)_{U,v} < 0.$$

Если в изолированной системе совершается только обратимый процесс, то согласно уравнению (VI.4) $dS = 0$, т. е. в обратимом процессе энтропия системы сохраняет постоянное значение.

Для закрытых и открытых систем ($\delta Q \neq 0$) критерий $dS > 0$ для необратимых и $dS = 0$ для обратимых процессов не имеют силы, величина ΔS может быть как положительной, так и отрицательной.

Для удобства запоминания все сказанное об энтропии изобразим схемой:

Не изолированные системы

Обратимые процессы

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Необратимые процессы

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

Изолированные системы

$$dS = 0$$

$$S = \text{const}$$

$$dS > 0$$

$$S - \text{растет}$$

Основные уравнения термодинамики, пригодные для обратимых и необратимых процессов, можно в сжатой форме записать следующим образом:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad (\text{VI.7})$$

$$dU \leq T dS - \delta A. \quad (\text{VI.8})$$

§ 5. Зависимость энтропии идеального газа от температуры и давления. Нагревание можно провести при бесконечно малой разности температур между телом и источником теплоты, т. е. обратимо. Следовательно, чтобы определить увеличение энтропии тела за счет повышения его температуры, можно непосредственно интегрировать уравнение (IV.4). Рассмотрим сначала случай идеального газа, теплоемкость которого постоянна. Если $p = \text{const}$, то теплота, поглощенная при каждом бесконечно малом изменении состояния, равна $\delta Q = c_p dT$, тогда

$$dS = \frac{c_p dT}{T}. \quad (\text{VI.9})$$

Интегрируя уравнение (VI.9) при условии $c_p = \text{const}$, получим:

$$S_2 - S_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{VI.10})$$

Таким образом, энтропия увеличивается с повышением температуры. Это справедливо не только для идеального газа, но и для других состояний вещества. Видимо, рост энтропии связан с усилением беспорядочности движения молекул при повышении температуры.

Общая формула зависимости энтропии 1 моль идеального газа от температуры и давления получается интегрированием уравнения

$$dS = \frac{dU + p dv}{T} = \frac{c_v dT + p dv}{T} = \frac{(c_p - R) dT + p dv}{T}$$

и имеет вид:

$$S = c_p \ln T - R \ln p + R \ln R + S_0, \quad (\text{VI.11})$$

где S_0 — константа интегрирования, вычисляемая методами статистической термодинамики. Если $T = \text{const}$, то

$$S = S'_0 - R \ln p,$$

или, принимая во внимание закон Бойля—Мариотта $pv = \text{const}$,

$$S = S'_0 + R \ln v,$$

где $S_0 = (S'_0 + c_p \ln T + R \ln R)$ — постоянная.

Как видно, энтропия идеального газа уменьшается при повышении давления и увеличивается при увеличении объема. Подобную зависимость можно объяснять уменьшением или увеличением беспорядочности движения молекул с изменением p или v .

§ 6. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах.

Расчеты изменения энтропии в реальных случаях облегчаются тем, что практически обратимыми являются такие процессы, как фазовые превращения и нагревание—охлаждение.

Ф а з о в ы е п р е в р а щ е н и я (изобарно-изотермические равновесные процессы плавления \rightleftharpoons кристаллизации, испарения \rightleftharpoons конденсации, полиморфных превращений твердое $\alpha \rightleftharpoons$ твердое β).

Здесь $S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 d(\Delta H) = \frac{1}{T} (H_2 - H_1)$,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad (\text{VI.12})$$

где ΔH — энтальпия плавления, испарения, образования высокотемпературной модификации.

Фазовый переход может совершаться как в изолированной, так и в неизолированной системе. Чтобы получить изолированную систему, нужно окружить теплонепроницаемой поверхностью (оболочкой) данное тело и часть окружающей среды. Последняя должна иметь столь большой объем, чтобы поглощаемая или отдаваемая теплота не изменяли ее температуры. Пусть, например, испаряется 1 моль воды при 298,15 К (25° С) в равновесии с ее паром при давлении $0,01 \cdot 10^5$ Па (0,0313 атм). Энтальпия испарения воды при 25° С равна 44 кДж/моль. Отсюда получаем энтропию испарения воды, равную $\Delta S_1 = 44/298,15 = 0,15$ кДж/(моль · К) (или 35,26 кал · К⁻¹ · моль⁻¹)*.

Отдавая на испарение 1 моль воды 44 кДж/моль, окружающая среда, включенная в систему, уменьшает свою энтропию на величину $\Delta S_2 = -44/298,15 = -0,15$ кДж/(моль · К). Суммарное изменение энтропии системы $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ равно нулю.

Если испарение происходит в неизолированной системе, т. е. если рассматривается только вода + пар, то изменение энтропии системы не равно нулю (в данном случае положительное и равное 0,15 кДж/(моль · К), т. е. 35,26 э. е.).

Энтропия измеряется в тех же единицах, что и теплоемкость. Единица измерения кал · град⁻¹ · моль⁻¹ называется также *энтропийной единицей* (э. е.). Здесь и далее в книге при пересчетах принимается 1 кал = 4,1840 Дж.

Нагревание при постоянном давлении. Количество теплоты, требующееся для нагревания 1 моль вещества, зависит от теплоемкости. Так как теплоемкость вещества, в свою оче-

редь, зависит от температуры, то $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT$.

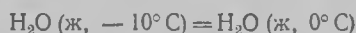
Численное значение интеграла находят графически, измеряя площадь под частью кривой $c_p/T = \varphi(T)$, ограниченной абсциссами T_2 и T_1 , или аналитически, используя известное уравнение теплоемкости, например уравнение (IV.21).

Если в пределах температур от T_1 до T_2 вещество претерпевает фазовые превращения, то

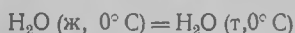
$$S_{T_2} - S_{T_1} = \Delta S = \sum \int_{T'}^{T''} \frac{c_p}{T} dT + \sum \frac{\Delta H}{T} + \int_{T_1}^{T'} \frac{c_p}{T} dT + \int_{T''}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT, \quad (\text{VI.13})$$

где c_p — теплоемкости тех фаз, которые нагреваются от температуры T' одного фазового перехода до температуры T'' другого перехода; ΔH и T — энтальпия и температуры плавления, кипения, полиморфного превращения в величинах $\Delta H/T$.

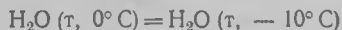
Кристаллизация переохлажденной жидкости (необратимый процесс). Уже отмечалось (§ 3 этой главы), что для расчета ΔS надо заменить данный необратимый процесс совокупностью обратимых стадий. Ниже в примере приведены данные, необходимые для расчета энтропии кристаллизации 1 моль воды, переохлажденной до -10°C . Принято: $T_1 = 263,15 \text{ K}$ (-10°C), $T_2 = 273,15 \text{ K}$ (0°C), средние теплоемкости воды и льда $75,3$ и $36,76 \text{ Дж/(г} \cdot \text{K)}$.



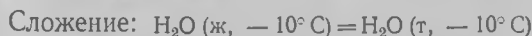
$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{p, \text{ж}}}{T} dT = c_{p, \text{ж}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,81 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$



$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T} = \frac{-6018,22}{273,15} = -21,995 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$



$$\Delta S_3 = c_{p, \text{т}} \ln \frac{T_1}{T_2} = -1,356 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -20,541 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

Отрицательное значение ΔS не противоречит тому, что кристаллизация переохлажденной воды идет самопроизвольно, ибо система рассматривалась неизолированной. Если включить в состав системы часть окружающей среды при температуре -10°C , то, поглощая я теплоту кристаллизации, окружающая среда изменит свою энтропию на $5619,1/263,15 = 21,353 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ ($5619,1 \text{ Дж/моль}$) — теплота кристаллизации воды при -10°C . В итоге общее изменение энтропии

будет положительным: $\Delta S_{\text{обл}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -20,541 + 21,353 = 0,812 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ (или $0,193 \text{ э. е.}$).

§ 7. Третий закон термодинамики. Калориметрическое определение абсолютной энтропии вещества. В 1906 г. В. Нернст пришел к выводу, что изменение энтропии многих химических реакций вблизи температуры 0 К пренебрежимо мало. Позднее М. Планк (1912), Льюис и Рендалл (1923) высказали не связанное с первым и вторым законами термодинамики и экспериментально не доказуемое утверждение (постулат) о том, что *при абсолютном нуле энтропия S_0 чистого кристаллического вещества равна нулю*. В отличие от первого и второго законов из постулата Планка нельзя вывести новые фундаментальные понятия, подобные по значимости энтальпии и энтропии. Однако предсказание $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ настолько хорошо согласуется с опытом и

на столько важно, что постулат Планка называют *третьим законом термодинамики*. Наиболее широкая формулировка этого закона утверждает следующее: *любое вещество имеет определенную положительную энтропию, но при абсолютном нуле энтропия может стать равной нулю, и она равна нулю для чистых, правильно образованных кристаллических веществ*.

Третий закон оправдан теоретическими соображениями. Далее (§ 8, этой главы) мы узнаем, что согласно уравнению Больцмана (VI.16) энтропия тела равна нулю, если термодинамическая вероятность состояния W равна единице. Значению $W = 1$ отвечает единственно возможное макросостояние — идеально правильно построенный кристалл, в кристаллической решетке которого атомы занимают узлы в строгом соответствии с геометрическими законами. В реальных кристаллах вследствие их образования и охлаждения в неравновесных условиях имеются различные дефекты структуры. Поэтому энтропия реальных кристаллов при 0 К должна быть больше нуля. Фактически энтропия S_0 реальных кристаллов очень мало отличается от нуля, и этой разницей пренебрегают без ущерба для точности термодинамических расчетов. Газы, жидкости, стеклообразные фазы и растворы не подчиняются третьему закону термодинамики.

Третий закон используется при вычислениях *абсолютных энтропий* простых и сложных веществ. Абсолютной энтропией называется энтропия, отсчитанная относительно $S_0 = 0$. Для вычисления необходимо графическое или аналитическое интегрирование уравнения (VI.4). Однако нижним пределом интегрирования является $T_1 = 0 \text{ К}$, поэтому

результатирующее уравнение (VI.13) содержит вместо $\int_{T_1}^{T'} \frac{c_p}{T} dT$ интеграл $\int_{T=0}^{T'} \frac{c_p}{T} dT$, который показывает изменение энтропии при нагревании вещества от 0° до температуры T' первого фазового перехода. Таким образом, уравнение (VI.13) приобретает вид:

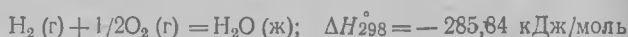
$$S_T = S_T - S_0 = \int_{T=0}^{T'} \frac{c_p}{T} dT + \sum \int_{T'}^{T''} \frac{c_p}{T} dT + \int_{T''}^T \frac{c_p}{T} dT + \sum \frac{\Delta H}{T}, \quad (\text{VI.14})$$

поскольку $S_0 = 0$. Расчет по уравнению (VI.14) возможен, если калориметрически измерены теплосемкости всех фаз и энтальпии фазовых превращений. Другой способ расчета — квантово-статистический — рассматривается в гл. VIII, § 7.

С целью сравнения и табулирования энтропии веществ относят к стандартному состоянию, температуре 298,15 К и обозначают символом S_{298}^* . Стандартные энтропии очень удобны для расчетов и изменения энтропии в химических реакциях по уравнению

$$\Delta S_{\text{реакции}} = \sum (n S_{298}^*)_{\text{кон}} - \sum (n S_{298}^*)_{\text{нач}} \quad (\text{VI.15})$$

Пример:



$$S^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad 130,6 \quad \frac{1}{2} 205,03 \quad 69,96$$

$$\Delta S_{298}^* = 69,96 - \left(130,6 + \frac{1}{2} 205,03 \right) = -163,15 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})^*.$$

Проверим, возможно ли образование жидкой воды в стандартных условиях. С этой целью мысленно создадим изолированную систему из реагирующих веществ и части окружающей среды. Подсчитаем изменение энтропии окружающей среды, имеющей температуру 298,15 К

$$\Delta S_{\text{среды}} = \frac{285,84}{298,15} = 960 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Общее изменение энтропии системы положительно:

$$\Delta S_{\text{общ}} = -163,15 + 960 = 796,85 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

С термодинамической точки зрения реакция возможна и действительно происходит, хотя скорость ее при $T = 298 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$ ничтожно мала.

§ 8. Энтропия и вероятность. Статистический характер второго закона термодинамики. Второй закон термодинамики можно назвать *законом возрастания энтропии при самопроизвольном процессе в изолированной системе*. В связи с этим очень важно выяснить физические причины необратимости реальных процессов и возрастания энтропии.

Смысл второго закона термодинамики можно понять более глубоко исходя из молекулярно-кинетической теории. Рассмотрим уравнение

$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$. В него входят такие параметры, как температура и теплота — характеристики молекулярно-кинетических свойств системы (температура — мера интенсивности теплового движения молекул, теплота — неупорядоченная форма обмена энергии между различными частями системы вследствие хаотического движения частиц). Следовательно,

* Реакцию можно провести обратимо в топливном гальваническом элементе. В обратимых условиях при $T = 298,15 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$ энтальпия реакции равна $-48,64 \text{ кДж}$. Отсюда изменение энтропии реакции равно $-48,64/298,15 = -163,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

возрастание энтропии в самопроизвольных процессах отражает закономерные изменения в молекулярном состоянии системы. Характер зависимости энтропии идеального газа от температуры и давления (см. § 5, этой главы) приводит к мысли, что энтропия, по-видимому, может служить мерой беспорядка в расположении и движении молекул. Теперь, умея вычислять энтропию, вновь вернемся к этому предположительно высказанному тезису и проверим его на конкретном примере.

Представим, что в хорошо теплоизолированном закрытом сосуде заключен воздух, нагретый до 300 К. Поместим в сосуд кристаллы этилена, имеющие, например, температуру 15 К. Нагревание этилена сопровождается возрастанием энтропии, на что указывают следующие расчетные данные (табл. 4).

Таблица 4

Энтропия этилена из экспериментальных данных по теплоемкости, Дж/(моль · К)

Температурная область, К	Изменение энтропии	Абсолютная энтропия
Нагревание кристаллов 0—15 (экстраполяция)	1,0	1,0
Нагревание кристаллов 15—103,9	51,3	52,3
Плавление 103,9	32,3	84,6
Нагревание жидкости 103,9—169,4*	33,2	117,8
Испарение при $1010,8 \cdot 10^2$ Па (1 атм) 169,4	80,3	198,1
Нагревание газа при 1 атм 169—300	21,5	219,6

Возрастание энтропии связано с самопроизвольным переходом вещества из состояния со строго упорядоченным расположением частиц (в кристалле) в состояние с большим (в жидкости) и наибольшим (в газе) молекулярным беспорядком. Максимальной энтропии отвечало бы состояние газа с совершенно равномерным распределением хаотически движущихся частиц по объему. Опыт, однако, показывает, что в реальных системах равномерное распределение частиц осуществляется лишь как среднее во времени. В каждый же данный момент, в результате беспорядочного движения молекул, имеются местные отклонения от равномерного распределения (флуктуации): временное увеличение концентрации молекул в одних участках объема и уменьшение в других. Поэтому можно говорить о более или менее вероятных состояниях системы. В частности, состояния с более равномерным распределением частиц более вероятны по сравнению с состояниями, в которых наблюдаются значительные статистические колебания в распределении частиц.

Энтропия, как показано в работах Л. Больцмана, Н. П. Пирогова, М. Смолуховского, является мерой вероятности состояния системы. Это открытие способствовало развитию статистической термодинамики, которая раскрывает физический смысл и границы применимости второго закона термодинамики.

Термин «вероятность состояния» равнозначен по смыслу тому понятию «беспорядок», которое мы ввели, не заботясь о его коли-

чественной оценке. В статистической термодинамике при подсчете вероятности состояния исходят из того, что одно макросостояние * системы, например газа, при определенной температуре и давлении может быть осуществлено большим числом микросостояний с любым распределением частиц по координатам и скоростям. Поскольку частицы газа постоянно и хаотически движутся, микросостояния постоянно чередуются. Однако любое микросостояние равновероятно. Число микросостояний, определяющих данное макросостояние, называется *термодинамической вероятностью состояния* системы.

Вычисление термодинамической вероятности. Состояние каждой простой молекулы в газе определяется тремя пространственными координатами (x, y, z) и тремя координатами движения или импульсов (mv_x, mv_y, mv_z). Если считать, что эти величины изменяются непрерывно, то любому макросостоянию будет отвечать бесконечно большое число микросостояний. Различие между микросостояниями выявится, если задать узкие интервалы координат и импульсов, а затем сравнивать количества молекул, соответствующие этим интервалам. В статистической термодинамике состояние молекул представляют в воображаемом многомерном «пространстве», которое в отличие от геометрического пространства называется фазовым — пространство координат положения и импульсов. Разобьем фазовое пространство на ряд ячеек с ребрами $dx, dy, dz, d(mv_x), d(mv_y), d(mv_z)$. «Объем» таких ячеек равен $dx dy dz d(mv_x) d(mv_y) \times d(mv_z)$. В данную фазовую ячейку попадают молекулы, координаты которых заключены в пределах от x до $x + dx$, от y до $y + dy$, от z до $z + dz$. Все молекулы системы можно распределить согласно значениям их координат по соответствующим ячейкам фазового пространства. Молекулы, находящиеся в разных ячейках, становятся различимыми. Этот постулат, принятый в статистике Больцмана, позволяет найти число микросостояний, определяющих данное макросостояние системы, т. е. найти термодинамическую вероятность. Таким образом, для нахождения термодинамической вероятности надо подсчитать число комбинаций, которыми может быть осуществлено распределение молекул по фазовым ячейкам. Оно равно числу перестановок из наличного числа молекул. Учитывается, что перестановки внутри фазовой ячейки не дают нового микросостояния, поскольку там молекулы неразличимы. Допустим, что имеется всего три молекулы, которые могут размещаться только в двух ячейках фазового пространства. Обозначим ячейки клетками, а молекулы — цифрами. Рассмотрим такое макросостояние, когда в одной ячейке имеется две молекулы, а в другой одна. Очевидно, данное макросостояние реализуется тремя перестановками молекул между ячейками, т. е. тремя микросостояниями:

* *Макросостоянием* системы называется состояние, заданное термодинамическими параметрами, т. е. состояние из большого числа частиц. Микросостояние — это ненаблюдаемое непосредственно состояние молекул (атомов, ионов), характеризующее их положением в пространстве, скоростью и набором квантовых уровней энергии внутримолекулярного движения.

первое микросостояние	1	2	3
второе микросостояние	1	3	2
третье микросостояние	2	3	1

Если в системе находится N молекул, то общее число перестановок будет $N!$. Поделив $N!$ на число перестановок $N_i!$ в каждой ячейке и исключив их тем самым из подсчета, получим термодинамическую вероятность:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots},$$

где N_1, N_2, N_3, \dots — число молекул в каждой фазовой ячейке, причем $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$.

Например, подсчитаем термодинамическую вероятность системы, состоящей только из десяти молекул, с распределением в шести ячейках фазового пространства (табл. 5).

Таблица 5

Подсчет термодинамической вероятности для различного распределения молекул

Номер фазовой ячейки	Число молекул в ячейке		
	I распределение	II распределение	III распределение
1	10	3	2
2	0	2	2
3	0	0	2
4	0	4	2
5	0	0	0
6	0	1	2
Значение термодинамической вероятности	$\frac{10!}{10!} = 1$	$\frac{10!}{3! 2! 4!} = 12\,600$	$\frac{10!}{2! 2! 2! 2! 2!} = 37\,800$

В табл. 5 каждое распределение II, III соответствует одновременно и макросостоянию, и одному из других 12 600 и 37 800 возможных микросостояний. Распределение I соответствует макросостоянию, реализуемому только одним единственным микросостоянием. Для твердого вещества вероятность $W = 1$ отвечает состоянию правильного кристалла.

Как видно, процесс выравнивания микросостояний, идущий в естественных условиях самопроизвольно и с возрастанием энтропии, приводит к росту термодинамической вероятности. Состояние II в 12 600 раз более вероятно, чем состояние I, а состояние III в три раза более вероятно, чем состояние II. Это обстоятельство позволяет установить связь между энтропией и термодинамической вероятностью и тем самым выяснить статистическую природу второго закона термодинамики, так как его обычная трактовка связана с более формальным понятием энтропии.

Уравнение Больцмана. Л. Больцман сделал допущение, что энтропия есть некоторая функция вероятности, $S = f(W)$. В классической термодинамике доказывается, что в самопроизвольном процессе энтропия возрастает. С точки зрения статистической термодинамики этот же процесс сопровождается возрастанием вероятности W . При равновесии S и W принимают свои максимальные значения. Вид функции $S = f(W)$ выводят, исходя из принципа аддитивности энтропии, согласно которому энтропия $S = f(W)$ системы, составленной из двух независимых систем с энтропиями $S_1 = f(W_1)$ и $S_2 = f(W_2)$, равна сумме последних, $S = S_1 + S_2$ или

$$S = f(W) = f(W_1) + f(W_2),$$

где W_1 и W_2 — вероятности первой и второй систем.

В силу независимости состояний W_1 и W_2 величина W равна

$$W = W_1 W_2.$$

Из сопоставления этого уравнения с предыдущим следует, что

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

Дифференцируем один раз по W_1 , другой раз по W_2 :

$$\begin{aligned} f'(W_1) &= f'(W_1 W_2) W_2; \\ f'(W_2) &= f'(W_1 W_2) W_1. \end{aligned}$$

Произведем деление

$$\frac{f'(W_1)}{f'(W_2)} = \frac{W_2}{W_1}.$$

Отсюда следует, что $f'(W_1)W_1 = f'(W_2)W_2 = \text{const}$ или $f'(W)W = \text{const} = k$. Далее можно получить

$$f'(W) dW = k \frac{dW}{W},$$

а после интегрирования

$$f(W) = S = k \ln W + \text{const}.$$

Больцман (1890) и Планк (1912) показали, что константу интегрирования можно принять равной нулю и тогда

$$S = k \ln W. \quad (\text{VI.16})$$

Константа k должна иметь размерность энтропии, т. е. энергия (теплота) $\times \text{град}^{-1}$. Ее величину можно найти, рассмотрев изменение энтропии при изотермическом расширении 1 моль идеального газа. Согласно (VI.16)

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}. \quad (\text{VI.17})$$

С другой стороны для идеального газа при $T = \text{const}$ $\Delta S = R \ln \frac{v_2}{v_1}$.

Количество возможных размещений, т. е. вероятность W , для одной молекулы пропорционально объему газа, а для всех N_0 молекул (число Авогадро) — объему, взятому в степени, равной количеству молекул. Поэтому

$$\Delta S = k \ln \frac{v_2^{N_0}}{v_1^{N_0}} = k N_0 \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad (\text{VI.18})$$

Из сравнения с $\Delta S = R \ln \frac{v_2}{v_1}$ получается, что

$$k = \frac{R}{N_0},$$

т. е. k — постоянная Больцмана.

Уравнение (VI.16) называется *уравнением Больцмана*, оно играет большую роль в статистической термодинамике (см. гл. VIII).

Границы применимости второго закона. Статистический характер второго закона термодинамики приводит к заключению, что увеличение энтропии в самопроизвольных процессах указывает на наиболее вероятные пути развития процессов в изолированной системе. Невозможность процесса следует понимать лишь как его малую вероятность по сравнению с обратным. Поэтому второй закон термодинамики в отличие от первого нужно рассматривать как закон вероятности. Он тем точнее соблюдается, чем больше размеры системы. Для систем, состоящих из громадного числа частиц, наиболее вероятное направление процесса практически является абсолютно неизбежным, а процессы, самопроизвольно выводящие систему из состояния равновесия, практически невозможны. Так, самопроизвольное изменение плотности 1 см^3 воздуха в атмосфере с отклонением на 1% от ее нормальной величины может происходить лишь один раз за $3 \cdot 10^{32}$ лет. Однако для малых количеств вещества флуктуации плотности отнюдь не невероятны, а наоборот, вполне закономерны. Для объема воздуха $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$ повторяемость однопроцентных флуктуаций плотности составляет всего 10^{-11} с . Таким образом, действие второго закона нельзя распространять на микросистемы. Но также неправомерно распространять второй закон на вселенную. Отсюда следует, что общая формулировка законов термодинамики, данная Клаузиусом, — «энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму» — во второй ее части неправильна. Неправильно и вытекающее из нее заключение о возможности «тепловой смерти вселенной», так как второй закон термодинамики применим лишь к изолированной системе ограниченных масштабов. Вселенная же существует неограниченно во времени и пространстве.

Произвольность и необоснованность вывода о «тепловой смерти вселенной» была подвергнута глубокой и принципиальной критике Ф. Энгельсом в «Диалектике природы».

ГЛАВА VII

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

§ 1. Внутренняя энергия и энтальпия, как критерии возможности процесса и равновесия в закрытой системе. В предыдущей главе (§ 1) отмечалось, что в некоторых случаях критерием возможности самопроизвольного процесса служит энергия системы. Второй закон термодинамики строго обобщает эти случаи следующим образом.

Внутренняя энергия. Для простоты примем, что система сохраняет постоянными массу и состав и что единственным видом работы является работа расширения $\delta A = p dV$. Если внутреннюю энергию рассматривать как функцию объема и энтропии, т. е. $U = f(v, S)$, то другие параметры (T и p) будут связаны с S и v согласно уравнению (VI.8): $dU \leq T dS - p dv$. Свойства внутренней энергии как критерия направления процесса и состояния равновесия выявляются, если поддерживать постоянный объем и энтропию. При $v, S = \text{const}$ $dU \leq 0$ (другие переменные могут изменяться). Следовательно, *в изохорно-изоэнтропных условиях самопроизвольно протекают те процессы, в результате которых внутренняя энергия системы уменьшается; при достижении равновесия внутренняя энергия минимальна.* Условия равновесия

$$(dU)_{S,v} = 0, \quad (\partial^2 U)_{S,v} > 0. \quad (\text{VII.1})$$

Энтальпия. Выберем в качестве независимых переменных давление и энтропию, т. е. $H = f(p, S)$. Связь с другими параметрами состояния (T и v) найдем, вписав в левую и правую части уравнения (VI.8) член $v dp$:

$$\begin{aligned} dU + p dv + v dp &\leq T dS + v dp; \\ d(U + pv) &\leq T dS + v dp; \\ dH &\leq T dS + v dp. \end{aligned} \quad (\text{VII.2})$$

Если фиксировать давление и энтропию, то $dH \leq 0$.

Следовательно, *в изобарно-изоэнтропных условиях самопроизвольно протекают те процессы, в результате которых уменьшается энтальпия системы; при достижении равновесия энтальпия минимальна.* Условия равновесия:

$$(\partial H)_{S,p} = 0, \quad (\partial^2 H)_{S,p} > 0. \quad (\text{VII.3})$$

Практическое значение внутренней энергии и энтальпии как критериев направления процесса и равновесия невелико, так как энтропию непосредственно измерить нельзя и затруднительно осуществить ее постоянство.

§ 2. Изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы. Фундаментальное понятие энтропии, к которому приводит второй закон термодинамики, является вполне достаточным для оценки возможности самопроизвольных процессов любого вида. Однако каждый раз, чтобы сохранить условия $U, v = \text{const}$, необходимо включать в систему часть окружающей среды и рассматривать изменение ее энтропии, обусловленное теплотой процесса.

В закрытых и открытых системах в ходе процесса изменяется как энтропия, так и энергия. Поэтому для закрытых и открытых систем более удобными были бы другие характерно изменяющиеся функции (критерии), в которые, как в единое целое, включены энтропийная и энергетическая части движущей силы процесса. Новые функции

получили широкое распространение в термодинамике благодаря работам Гиббса (1873—1875) и Гельмгольца (1882). В противоположность энтропии они при самопроизвольных процессах уменьшаются. Функции Гиббса и Гельмгольца называются *термодинамическими потенциалами*, так как они имеют размерность энергии и так как разность между значениями функций в конечном и начальном состоянии равна работе, произведенной системой при ее самопроизвольном изменении*.

Изохорно-изотермический потенциал. Чтобы получить некоторую функцию от объема и температуры для закрытой системы, в которой не совершается полезная работа ($\delta A' = 0$), воспользуемся уравнением (VI.8): $dU - TdS = -pdv$. В уравнение входит дифференциал от v и дифференциал от S . Чтобы получить дифференциал от T и недостающее дополнение к дифференциалу от произведения TS , впишем в правую и левую части уравнения член $-SdT$:

$$dU - TdS - SdT = -pdv - SdT;$$

$$d(U - TS) = -pdv - SdT.$$

Величину $U - TS$ обозначим буквой F , т. е.

$$F = U - TS; \quad (\text{VII.4})$$

$$dF = -pdv - SdT. \quad (\text{VII.5})$$

Это и есть искомая функция от T и v , называемая *изохорно-изотермическим потенциалом*, или *энергией Гельмгольца*. Ее свойства, как критерия возможности процесса и равновесия, проявляются в изохорно-изотермических условиях. Действительно, если наши рассуждения перенести на необратимый, самопроизвольный процесс, т. е. если исходить из уравнения $dU - TdS < -pdv$, то получим

$$dF < -SdT - pdv. \quad (\text{VII.6})$$

Пусть в ходе процесса изменяются давление, концентрации, но сохраняется постоянство температуры и объема. Тогда $dF < 0$. Следовательно, *изохорно-изотермический потенциал в самопроизвольном процессе может только убывать*. Если же при $v, T = \text{const}$ процесс протекает обратимо, то потенциал F сохраняет постоянное значение, согласно уравнению (VII.5).

Изобарно-изотермический потенциал. Обычно эту функцию обозначают через G . Она имеет вид:

$$G = H - TS \quad (\text{VII.7})$$

или

$$G = U - TS + pv,$$

причем $G = f(T, p)$. Получить эту функцию можно следующим образом. Перепишем уравнение (VI.8) и к правой и левой частям прибавляем $-SdT + vdp$:

$$dU - TdS - SdT + pdv + vdp = -SdT + vdp.$$

* Очевидно, такими же потенциалами являются внутренняя энергия и энтальпия при изохорно-изоэнтропных и изобарно-изоэнтропных процессах.

В результате

$$d(U - TS + pv) = -SdT + vdp.$$

Выражение в скобках есть $G = f(T, p)$, откуда

$$dG = -SdT + vdp. \quad (\text{VII.8})$$

Функция (VII.7) называется *изобарно-изотермическим потенциалом**, или *энергией Гиббса*. Она широко используется при исследовании различных химических и фазовых равновесий в изобарно-изотермических условиях, которые легко создавать и поддерживать.

Изобарный потенциал является критерием возможности процесса и равновесия для изобарно-изотермических условий: *если в закрытой системе при $p, T = \text{const}$ совершается самопроизвольный процесс, то $dG < 0$, и потенциал G уменьшается*. Этот вывод получается из неравенства:

$$dG < -SdT + vdp, \quad (\text{VII.9})$$

в которое переходит уравнение (VII.8) в случае необратимого процесса.

Для обратимого изобарно-изотермического процесса $dG = 0$ и $G = \text{const}$.

Итак, если в системе при отсутствии любых видов работы протекают обратимые процессы, потенциалы F и G остаются постоянными. Если же в изохорно- или изобарно-изотермических условиях процессы осуществляются необратимо, т. е. самопроизвольно, то изохорный потенциал или соответственно изобарный будут постоянно уменьшаться. Выведенные соотношения представляют собой частные формулировки второго закона термодинамики, которые позволяют рассматривать второй закон как принцип уменьшения изохорного или изобарного термодинамического потенциала в неизолированных системах. Так как самопроизвольные изохорно- и изобарно-изотермические процессы сопровождаются соответственно уменьшением F и G , то, очевидно, равновесие в таких системах наступит при наименьшем значении этих функций:

$$(\partial F)_{v, T} = 0; \quad (\partial^2 F)_{v, T} > 0. \quad (\text{VII.10})$$

$$(\partial G)_{p, T} = 0; \quad (\partial^2 G)_{p, T} > 0. \quad (\text{VII.11})$$

§ 3. Характеристические функции. Функции, частные производных которых по соответствующим отобранным параметрам состояния в явной форме выражают другие параметры состояния и термодинамические свойства системы, называются *характеристическими*. Нетрудно убедиться, что характеристическими функциями являются термодинамические потенциалы

$$U = f(S, v); \quad H = f(S, p); \quad F = f(v, T); \quad G = f(p, T).$$

Независимые переменные в этих уравнениях называются *естественными переменными функци*. Выпишем уже известные выражения для

* Ради краткости функции F и G называют просто изохорным и изобарным потенциалами.

дифференциалов функций U , H , F и G :

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdv; & dH &= TdS + vdp; \\dF &= -SdT - pdv; & dG &= -SdT + vdp.\end{aligned}$$

Поскольку термодинамические потенциалы имеют размерность энергии, дифференциалы их будут полными и, следовательно, могут быть представлены как суммы частных дифференциалов по независимым переменным:

$$\begin{aligned}dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S dv; & dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp; \\dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T dv; & dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp.\end{aligned}$$

Сравнивая поочередно выражения для дифференциалов соответствующих функций, получаем выражения для другой недостающей пары термодинамических параметров состояния:

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v &= T & \text{(VII.12)} \end{aligned} \right. & \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T & \text{(VII.14)} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S &= -p & \text{(VII.13)} \end{aligned} \right. & \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S &= v & \text{(VII.15)} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v &= -S & \text{(VII.16)} \end{aligned} \right. & \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S & \text{(VII.18)} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T &= -p & \text{(VII.17)} \end{aligned} \right. & \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= v & \text{(VII.19)} \end{aligned} \right.$$

Кроме термодинамических потенциалов характеристическими функциями могут быть параметры p , T , S и v , например, $S = f(v, U)$; $p = f(S, H)$ и т. д. В самопроизвольных процессах характеристические функции стремятся к экстремуму ($S \rightarrow S_{\max}$, $G \rightarrow G_{\min}$ и т. д.) и достигают его при равновесии.

§ 4. Изменения термодинамических потенциалов в изотермических процессах. Предварительно заметим следующее. 1. Из всех характеристических функций для оценки изменения состояния системы в результате изотермического процесса пригодны изобарный или изохорный потенциалы. 2. Функции $G = H - TS$ и $F = U - TS$ содержат U , H , T и S — термодинамические свойства, изменения которых не зависят от предыстории системы. Значит, G и F являются такими же однозначными функциями состояния, и их изменения определяют лишь начальным и конечным состояниями системы, т. е. $\Delta G = G_2 - G_1$ и $\Delta F = F_2 - F_1$. 3. Внутренняя энергия, энтальпия и энтропия — экстенсивные свойства системы, поэтому экстенсивны также изобарный и изохорный потенциалы. В химических расчетах удобно относить значения G или F к 1 моль вещества.

Изобарно-изотермические процессы. Функцию $G = H - TS$ перепишем в виде:

$$U = G + TS - pv$$

и продифференцируем при условии $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$:

$$dU = dG + TdS - pdv. \quad (\text{VII.20})$$

Объединим уравнения (VII.20) и (VI.8):

$$dG + TdS - pdv \leq TdS - \delta A.$$

Так как в общем случае δA — это полная работа и состоит из работы расширения pdv и полезной работы dA' , то

$$dG - pdv \leq -pdv - \delta A'.$$

Таким образом, $-dG \geq \delta A'$, или после интегрирования

$$-\Delta G \geq A'. \quad (\text{VII.21})$$

При изобарно-изотермическом переходе из состояния 1 в состояние 2 изменение изобарного потенциала системы равно:

$$\begin{aligned} G_2 - G_1 &= (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1); \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S. \end{aligned} \quad (\text{VII.22})$$

Если в уравнении (VII.22) ΔS заменить на $Q_{\text{обр}}/T$, то получим:

$$\Delta H = \Delta G + Q_{\text{обр}}$$

или

$$\Delta H = -A'_{\text{max}} + Q_{\text{обр}}, \quad (\text{VII.23})$$

где $Q_{\text{обр}}$ и A'_{max} — теплота и максимальная полезная работа в обратимом процессе.

Уравнение (VII.21) раскрывает физическую сущность изобарного потенциала: в обратимом изобарно-изотермическом процессе убыль изобарного потенциала $-\Delta G$ равна максимальной полезной работе A'_{max} . Другими словами, в системе, находящейся при постоянных температуре и давлении, изобарный потенциал есть мера энергии, способной полностью переходить в полезную работу. Эту часть G полной энергии $H = G + TS$ можно назвать *свободной энергией*. В обратимом процессе убыль ее максимальна. Другая часть полной энергии TS — связанная энергия — не дает работы, а переходит только в теплоту, которая бесполезно рассеивается в окружающую среду. В обратимом процессе количество связанной энергии минимально. В неравновесных процессах свободная энергия частично или полностью переходит в теплоту, увеличивая тем самым запас связанной энергии. Уравнение (VII.23) показывает, что количество связанной энергии равно $Q_{\text{обр}} = -\Delta G$. Таким образом, энтропия является фактором экстенсивности связанной энергии.

Для необратимого изобарно-изотермического процесса уравнение (VII.21) принимает форму неравенства $-\Delta G > A'$. Это значит, что полезная работа в необратимом процессе меньше убыли изобарного потенциала. Заметим, что хотя при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение изобарного потенциала в обратимом и необратимом процессах одинаково, но только в обратимом процессе работа максимальна; в необратимом процессе работа меньше.

Неравенство $A' < A'_{\max}$ легко обнаруживается из сравнения $-\Delta G = A'_{\max}$ и $-\Delta G < A'$.

Изохорно-изотермические процессы. При постоянстве температуры и объема дифференцирование (VII.4) дает:

$$dF = dU - TdS,$$

а уравнение (VI.8) имеет вид:

$$\delta A \leq TdS - dU.$$

Комбинируя эти уравнения, получим для обратимых процессов: $-dF = dA_{\max}$, или

$$-\Delta F = A_{\max}, \quad (\text{VII.24})$$

для необратимых процессов: $-dF > dA$, или

$$-\Delta F > A. \quad (\text{VII.25})$$

Для любых изотермических процессов $-\Delta F \geq A$, где A — полная работа.

Далее, изменение изохорного потенциала при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 равно:

$$F_2 - F_1 = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1);$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (\text{VII.26})$$

При обратимом переходе $\Delta S = Q_{\text{обр}}/T$, поэтому $\Delta U = \Delta F + Q_{\text{обр}}$,

$$\Delta U = -A_{\max} + Q_{\text{обр}}. \quad (\text{VII.27})$$

Как видно, существует полная аналогия между изменениями потенциалов G и F , если в качестве независимых переменных выбрать их естественные переменные.

Убыль свободной энергии в самопроизвольных процессах может служить (или фактически является) источником работы. Поэтому в изохорно-изотермических условиях критерием самопроизвольного протекания процесса может служить положительная величина работы $A_{T,v}$, а в изобарно-изотермических условиях — положительное значение полезной работы $A'_{T,p}$ или соответственно отрицательные значения ΔF или ΔG . При равновесии $A_{T,v} = -\Delta F = 0$ или $A'_{T,p} = -\Delta G = 0$.

§ 5. Уравнение Гиббса — Гельмгольца. Согласно уравнению (VII.18) $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$. Подставив это выражение энтропии в функцию $G = H - TS$, получим:

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (\text{VII.28})$$

Рассмотрим изотермический переход системы из начального состояния в конечное, для которых:

$$G_1 = H_1 + T\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p; \quad G_2 = H_2 + T\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p.$$

Следовательно, можно написать

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T\left(\frac{\partial (G_2 - G_1)}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{VII.29})$$

Для процесса, протекающего в изохорно-изотермических условиях, путем аналогичных рассуждений придем к выводу:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{VII.30})$$

Уравнения (VII.29) и (VII.30), связывающие изменения термодинамических потенциалов с теплотой процесса, называются *уравнениями Гиббса—Гельмгольца*.

При определении величины ΔG или ΔF по уравнениям Гиббса—Гельмгольца безразлично, каким является процесс — химическим или физическим, обратимым или необратимым, но он должен совершаться в закрытой системе, а система должна быть термодинамически равновесной в начальном и конечном состоянии.

Для химических реакций уравнения Гиббса—Гельмгольца — не единственный путь нахождения ΔG (большей частью важно знать именно ΔG , а не ΔF). В других методах используется связь ΔG с суммами по состояниям (см. § 8, гл. VIII) с константами равновесия (см. § 4, гл. IX), с электродвижущими силами гальванических элементов (см. § 7, гл. XXI).

§ 6. Максимальная работа и возможность химической реакции. Второй закон термодинамики полностью применим к химическим процессам. При помощи этого закона однозначно можно определить направление любой реакции и численно выразить условия ее равновесия.

Химическая реакция обычно сопровождается изменением внутренней энергии. Причиной изменения внутренней энергии во время реакции является определенное благоприятное сочетание термодинамических свойств реагирующих веществ, так называемое химическое сродство реагирующих веществ. Для того чтобы по химическому сродству определить характер развития химических превращений и способность веществ вступать в реакции друг с другом, его необходимо выразить количественно.

Для количественного выражения химического сродства были предложены различные способы. Например, предлагалось выражать меру химического сродства скоростью химической реакции. Однако такой способ оказался неудачным, потому что скорость химических реакций зависит не только от состояния реагирующих веществ (концентрация, температура), но и от других причин, например, от присутствия катализаторов. Другое предложение, согласно которому мерой химического сродства является убыль внутренней энергии или энтальпии, т. е. теплота реакции, также оказалось неудачным, так как наряду с экзотермическими реакциями известно много самопроизвольно и энергично протекающих эндотермических реакций. Теперь, следуя предложению Вант-Гоффа (1884), за меру химического сродства между реагентами принимают максимальную работу реакций. Максимальная

работа химической реакции A_{\max} представляет собой ту работу, которую можно получить в результате химической реакции, если действительный необратимый процесс заменить процессом эквивалентным, но обратимым, приводящим систему из заданного начального состояния к конечному*.

В изобарно-изотермических условиях максимальная работа равна убыли изобарного потенциала реакции, она не зависит от пути реакции. Величина $-\Delta G$ должна соответствовать стехиометрическим количествам веществ в уравнении реакции. Так, если уравнение реакции написать в общем виде:



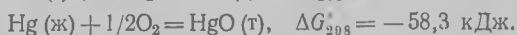
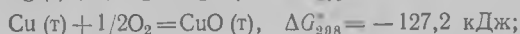
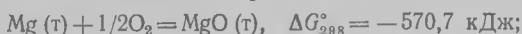
то

$$A_{\max} = -\Delta G = (gG_G + rG_R) - (bG_B + dG_D)$$

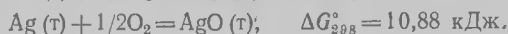
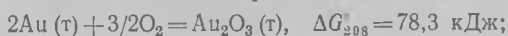
или

$$A_{\max} = -\Delta G = \sum (nG)_{\text{кон}} - \sum (nG)_{\text{нач}}. \quad (\text{VII.31})$$

Очевидно, способность веществ реагировать будет выражена сильнее в той из реакций, для которой больше убыль изобарного потенциала. Например, магний сравнительно легко окисляется на воздухе при обычной температуре, в то время как тяжелые металлы быстро окисляются только при нагревании. Это вполне согласуется с величинами убыли изобарного потенциала в реакциях (условия стандартные):



С другой стороны, известна инертность золота и серебра по отношению к кислороду. Она объясняется *п р и р а щ е н и е м*, а не убылью изобарного потенциала в реакциях:



Положительное значение ΔG_{298}° говорит о том, что в стандартных условиях серебро и золото окислить невозможно. Итак, *взаимодействие веществ при заданных температуре и давлении возможно, если изменение изобарного потенциала в реакции отрицательно.*

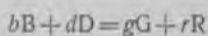
§ 7. Стандартные изобарные потенциалы образования веществ.

Абсолютную величину изобарного потенциала вещества нельзя найти, так как в уравнении $G = H - TS$ энтальпия H содержит в качестве слагаемого внутреннюю энергию U_0 данного вещества при 0 К; значение U_0 неизвестно. Поэтому в уравнении (VII.31) вместо абсолютных значений G_i вводят изменения изобарных потенциалов при реакциях образования 1 моль химического соединения из простых веществ в стандартных условиях. Указанное изменение обозначают через ΔG_i° и называют *стандартным изобарным потенциалом образования ве-*

* Например, многие реакции могут быть проведены обратимо в гальваническом элементе, замкнутом на очень большое сопротивление.

щества. Если принять стандартный изобарный потенциал образования простого вещества равным нулю, то алгебраическое суммирование величин ($n\Delta G_f^\circ$) по формуле (VII.31) и после сокращения членов $n\Delta G_f^\circ = 0$ для простых веществ даст изменение изобарного потенциала рассматриваемой реакции.

Данный способ нахождения ΔG реакции вполне аналогичен нахождению ΔH реакции по величинам энтальпий образования веществ (гл. V, § 4). Однако здесь следует учитывать, что изменение изобарного потенциала зависит не только от температуры и давления, но и от концентраций всех веществ в реакционной смеси. Чтобы исключить влияние этого фактора при сравнении величин ΔG в различных реакциях, в понятие стандартного состояния для химической системы включено условие равенства одной атмосфере парциального давления каждого газообразного вещества в течение всего хода реакции*. Таким образом, для любой реакции



при условии $p_B = p_D = p_G = p_R = 1$ атм (p — парциальные давления газообразных веществ) стандартное изменение изобарного потенциала равно:

$$\Delta G^\circ = \sum (n\Delta G_f^\circ)_{\text{кон}} - \sum (n\Delta G_f^\circ)_{\text{нач}};$$

$$\Delta G^\circ = (g\Delta G_{f, G}^\circ + r\Delta G_{f, R}^\circ) - (b\Delta G_{f, B}^\circ + d\Delta G_{f, D}^\circ).$$

Стандартные изобарные потенциалы образования не измеряются непосредственно. Они вычисляются из стандартной энтальпии образования данного вещества и стандартного изменения энтропии при реакции образования, т. е. по уравнению

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \quad (\text{VII.32})$$

при $T = 298,15$ К.

Могут использоваться другие косвенные методы расчета: а) комбинирование реакций с известными ΔG_f° (гл. IX, § 7), подобное алгебраическому сложению термохимических уравнений при нахождении энтальпий образования веществ; б) расчет по формуле $\Delta G_f^\circ = -RT \ln K_p$, если экспериментально найдена константа равновесия реакции K_p (гл. IX, § 4); в) расчет по формуле $\Delta G_f^\circ = -nFE$, если реакция образования осуществима в обратимом гальваническом элементе и измерена электродвижущая сила элемента E (гл. XXI, § 7); г) статистический расчет из сумм по состояниям для газовых реакций (см. гл. IX, § 6).

§ 8. Направление процессов в открытых многокомпонентных системах. Химические потенциалы. Все, что было сказано до сих пор

* Точнее, должны быть равны единице активности a или фугитивности f веществ. Если система близка к идеальному состоянию, можно считать, что $a_i = c = 1$ и $f = p = 1$ атм. Общее давление в системе не равно 1 атм. В разных реакциях оно неодинаково и равно стольким атмосферам, сколько газообразных веществ участвует в реакции.

об изобарно-изотермическом потенциале, относилось к закрытой системе, в которой масса сохраняется постоянной. При изучении растворов и гетерогенных систем, состоящих из двух или более веществ, необходимо рассматривать открытые системы, где состав и масса могут быть негостоянными вследствие химических реакций, испарения, кристаллизации и т. д.

В растворах изменение состава влияет на условия существования каждого компонента и соответственно на их термодинамические свойства. Поэтому изобарный потенциал раствора является функцией не только температуры и давления, но и количеств $n_1, n_2, n_3, \dots, n_j$ молей компонентов, т. е.

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_j).$$

В гл. IV, § 4 показан общий способ расчета любого экстенсивного свойства раствора. Расчет основан на представлении о парциальных мольных величинах компонентов. Так как изобарный потенциал — экстенсивное термодинамическое свойство раствора, то для него справедливы уравнения (IV.2), (IV.6), (IV.7), (IV.8) и (IV.10). В данном случае в уравнении

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} dp + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots + \bar{G}_j dn_j \quad (\text{VII.33})$$

величина $\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j}$, отнесенная к 1 моль i -го компонента, есть парциальный мольный изобарный потенциал данного компонента. Так как G имеет смысл химической энергии при $p, T = \text{const}$, то частная производная $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j}$ — интенсивный параметр в членах $\bar{G}_i dn_i$ — называется химическим потенциалом компонента i . Таким образом,

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j}. \quad (\text{VII.34})$$

Химический потенциал вещества в смешанной фазе равен его парциальному мольному изобарному потенциалу.

Численно химический потенциал находится по приращению изобарного потенциала раствора, происходящему при добавлении 1 моль данного компонента к такому большому количеству раствора, что при $p, T = \text{const}$ его состав практически не изменяется.

Можно доказать, что если в качестве переменных для функций G и U выбрать их естественные переменные (p и T, v и S , соответственно), то частные производные от G и U по n_i будут равны, а также равны соответствующим частным производным от энтальпии H и от изохорного потенциала F :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{v, S, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, v, \Sigma n_j}.$$

Именно в этом смысле используется понятие химического потенциала при изучении реакций и равновесий между фазами.

Надо хорошо представлять себе разницу между химическим потенциалом μ и изобарным потенциалом G . Функция G является экстенсивной величиной и характеризует только чистое вещество, функция μ — интенсивная величина, она характеризует вещество, входящее в состав раствора, и, следовательно, испытывающее воздействие всех остальных компонентов.

Межмолекулярные взаимодействия между компонентами в растворах с разными концентрациями неодинаковы, и это приводит к зависимости химических потенциалов от концентраций. В общем случае зависимость выражается уравнением Гиббса—Дюгема ($p, T = \text{const}$):

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_k d\mu_k = 0, \quad (\text{VII.35})$$

которое является аналогом уравнения (IV.10). Уравнение (VII.35) используется при термодинамическом изучении равновесия жидкость — пар (см. гл. XII, § 4).

В зависимости от концентраций и химической природы компонентов раствора значения μ для данного компонента могут быть как больше, так и меньше G^* . Поэтому величина изобарного потенциала раствора не может быть получена суммированием изобарных потенциалов чистых веществ, из которых образован раствор. Суммируются произведения числа молей каждого компонента на его парциальный мольный изобарный потенциал, равный химическому потенциалу, т. е. при $p, T = \text{const}$ для случая бесконечно малого изменения состава имеем:

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots + \bar{G}_j dn_j = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_j dn_j \quad (\text{VII.36})$$

или для определенных значений n_1, n_2, n_3, \dots ,

$$G = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \dots + \bar{G}_j n_j = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_j n_j. \quad (\text{VII.37})$$

Очень важно, что для любого компонента системы химический потенциал $\mu_i = \bar{G}_i$ в самопроизвольных процессах изменяется характерно и при равновесии принимает постоянное значение. Чтобы показать, что химический потенциал является критерием направления процесса и равновесия, обратимся к уравнению (VII.33). Если принять $p, T = \text{const}$ и заменить G_i на μ_i , то оно приобретает следующий вид:

$$\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i \quad dG = \sum \mu_i dn_i. \quad (\text{VII.38})$$

Для закрытой системы $dG = 0$ при равновесии и $dG < 0$ при протекании самопроизвольного процесса. Эти условия сохраняют силу и для открытой системы.

В самом деле, рассмотрим, например, систему из двух смешанных фаз, в которой dn_i моль компонента i переходят из фазы α в фазу β при $p, T = \text{const}$. По отношению друг к другу фазы α и β могут считаться открытыми. Вследствие потери вещества и изменения концентраций изобарный потенциал фазы α уменьшится на величину $dG_\alpha = -\mu_i^\alpha dn_i$, а потенциал фазы β увеличится на величину $dG_\beta = +\mu_i^\beta dn_i$ (надстрочный индекс у μ обозначает фазу).

* Для фазы, состоящей из чистого вещества, химический потенциал равен мольному изобарному потенциалу ($\mu = G$).

В итоге изменение изобарного потенциала для двух открытых систем (двух фаз) равно:

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = (-\mu_i^\alpha + \mu_i^\beta) dn_i. \quad (\text{VII.39})$$

Так как общая масса не изменялась, то обе фазы можно рассматривать как части одной закрытой системы. Изменение изобарного потенциала этой системы dG также равно $(-\mu_{i,\alpha} + \mu_{i,\beta})dn_i$. Отсюда следует, что если для закрытой системы при равновесии $dG = 0$, то и для открытой системы $dG = 0$.

Таким образом, вводя в уравнение (VII.39) условие равновесия, получим:

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (\text{VII.40})$$

Для гетерогенной системы суммируются все члены $\mu_i dn_i$ для всех фаз, находящихся в равновесии при заданных температуре и давлении. Для обратимого перехода dn_i моль компонента i из фазы α в равновесную с ней фазу β сумма равна: $-\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i = 0$ или

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (\text{VII.41})$$

Мы получили важный критерий фазового равновесия: *при равновесии химический потенциал каждого компонента во всех фазах системы одинаков*. Эта формулировка и уравнение (VII.41) являются базой для вывода правила фаз Гиббса (см. гл. X, § 1).

Если в гетерогенной системе происходит самопроизвольное перераспределение веществ между фазами или в гомогенной системе самопроизвольно протекает прямая реакция, то изобарный потенциал системы должен убывать. После подстановки $dG < 0$ в уравнение (VII.38) получаем при $p, T = \text{const}$:

$$\sum \mu_i dn_i < 0. \quad (\text{VII.42})$$

Неравенство (VII.42) есть общее условие возможности самопроизвольного течения процесса.

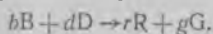
Для гетерогенных систем критерий (VII.42) может быть представлен в другой форме. Рассмотрим двухфазную систему, в которой dn_i моль компонента i самопроизвольно переходят из фазы α в фазу β . Величина $\sum \mu_i dn_i$ в этом случае равна $(-\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i)$. Если фазы не находятся в равновесии, то $-\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i < 0$,

$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta. \quad (\text{VII.43})$$

Таким образом, *при $p, T = \text{const}$ вещество будет переходить самопроизвольно из фазы, где оно имеет более высокий химический потенциал, в фазу, где его химический потенциал ниже*. По мере приближения к равновесию разность между химическими потенциалами данного вещества для фаз α и β уменьшается. При равновесии химический потенциал примет одинаковое значение для каждой фазы. В этом отношении химический потенциал, как интенсивная величина, подобен давлению.

нию, температуре и различным другим потенциалам, определяющим направление самопроизвольных процессов.

Применим теперь неравенство (VII.42) к гомогенной системе, в которой самопроизвольно протекает реакция



Общее изменение изобарного потенциала системы в расчете на стехиометрические количества веществ найдем с помощью уравнения (VII.40), приписывая, как и раньше, знак минус количествам исходных веществ, а знак плюс — количествам продуктов. Тогда

$$\Delta G = \sum (n\mu)_{\text{кон}} - \sum (n\mu)_{\text{нач}} \quad (\text{VII.44})$$

или

$$\Delta G = (r\mu_R + g\mu_G) - (b\mu_B + d\mu_D).$$

Поскольку $\Delta G < 0$, то

$$(b\mu_B + d\mu_D) > (r\mu_R + g\mu_G). \quad (\text{VII.45})$$

Неравенство (VII.45) есть условие возможности прямой реакции. Правая и левая части неравенства изменяются так, что при равновесии

$$(r\mu_R + g\mu_G) = (b\mu_B + d\mu_D). \quad (\text{VII.46})$$

Уравнения (VII.45) и (VII.46) используются для вывода закона действующих масс и уравнения изотермы реакции (см. гл. IX, § 2 и 4).

§ 9. Зависимость изобарного и химического потенциала идеального газа от давления. В отличие от твердых и жидких тел химический потенциал газа зависит от давления. Сначала выведем эту зависимость для 1 моль чистого идеального газа, имея в виду, что в уравнении состояния

$$pv = RT$$

величина v есть мольный объем газа.

Согласно уравнению (VII.8) при постоянной температуре $dG = vdp$. Подставляя v , равный RT/p , получим для идеального газа $dG = \frac{RT}{p} dp$. Проинтегрируем при условии $T = \text{const}$: $G = RT \int \frac{dp}{p} + \text{const} = RT \ln p + \text{const}$. Величина const зависит от уровня отсчета для G , т. е. от выбора стандартного состояния. Если выбрать $p = p^\circ$ как стандартное состояние, в котором $G = G^\circ$, то $G^\circ = RT \ln p^\circ + \text{const}$. После вычитания $G - G^\circ$ получим: $G = G^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$.

Примем за стандартное состояние то, при котором давление газа равно 1 атм. Тогда

$$G = G^\circ + RT \ln p. \quad (\text{VII.47})$$

Это и есть интересующая нас зависимость, в которой давление газа должно выражаться в атмосферах. Величина G° , равная G при $p = 1$ атм, называется стандартным изобарным потенциалом газа. По определению G° не зависит от давления, но является функцией температуры.

Рассмотрим теперь смесь газов, поведение которой идеально. Чтобы установить, как влияет давление на химический потенциал компонента, продифференцируем уравнение (VII.34) по давлению и (VII.19) по n_i при условии постоянства чисел молей всех компонентов, кроме i -го. Получим:

$$\frac{\partial G}{\partial p \partial n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N};$$

$$\frac{\partial G}{\partial p \partial n_i} = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} = \bar{v}_i.$$

Так что

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N} = \bar{v}_i \quad (\text{VII.48})$$

(индекс N указывает на постоянство состава).

Уравнение (VII.48) аналогично уравнению (VII.19) для закрытой системы (для чистого вещества).

Из уравнения состояния $pV = nRT$, заменив n на сумму чисел молей каждого компонента, найдем общий объем смеси:

$$V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_j) \frac{RT}{p}.$$

Дифференцируя V по n_i , найдем парциальный мольный объем \bar{v}_i i -го компонента, равный

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} = \frac{RT}{p}. \quad (\text{VII.49})$$

Подставив \bar{v}_i в уравнение (VII.48), получим искомую зависимость

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N} = \frac{RT}{p}$$

или в иной форме:

$$d\mu_i = RT d \ln p \quad (\text{VII.50})$$

(температура и состав постоянны).

В уравнении (VII.50) общее давление p можно заменить парциальным давлением p_i компонента i , если воспользоваться уравнением

$$p_i = N_i p \quad (\text{VII.51})$$

для идеального газа. Так как мольная доля $N_i = \frac{n_i}{\sum_i n}$ постоянна,

то $d \ln p_i = d \ln p$ и

$$d\mu_i = RT d \ln p_i. \quad (\text{VII.52})$$

Если уравнение (VII.52) проинтегрировать так же, как уравнение $dG = \frac{RT}{p} dp$, то получим:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \quad (\text{VII.53})$$

где μ_i° — химический потенциал газа i при выбранной температуре и $p_i = 1$ атм, т. е. стандартный химический потенциал; μ зависит от природы газа и температуры.

Часто удобнее выбирать в качестве стандартного состояния чистого компонента при том давлении p , которым обладает газовая смесь ($p \neq 1$ атм). Подставим уравнение (VII.51) в уравнение (VII.53):

$$\mu_i = [\mu_i^\circ + RT \ln p] + RT \ln N_i = \mu_i^\circ + RT \ln N_i. \quad (\text{VII.54})$$

Из сравнения с правой частью уравнения (VII.53) видим, что μ_i° — это химический потенциал чистого i при выбранном стандартном давлении, он зависит как от температуры, так и от давления. Выбор стандартного состояния i , следовательно, уравнения (VII.53) или (VII.54) определяется только удобством применения, поскольку дальнейшие формулы можно получить из любого из этих уравнений.

Приведенные здесь уравнения справедливы для идеальных газов. В случае реальных газов вместо уравнения $RT = pv$ нужно применить какое-либо из уравнений для реальных газов, и тогда уравнения (VII.53), (VII.54) будут содержать соответствующие поправки. Например, можно взять уравнение Ван-дер-Ваальса: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$. Но обычно используется более удобный метод летучестей, сущность которого рассматривается в гл. IX, § 14.

ГЛАВА VIII

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Введение. Особенностью классической термодинамики является феноменологический метод изучения энергетического состояния тел, опирающийся на небольшое число законов-аксиом, которые обобщают многочисленные опытные факты. В классической термодинамике совершенно не используются какие-либо данные о строении вещества для определения его термодинамических свойств. Такой подход облегчает проведение расчетов, но он требует знания из эксперимента термических характеристик вещества и процессов.

Статистическая термодинамика для расчета теплоемкости, термодинамических функций, их изменений и констант равновесия привлекает ряд положений механики и статистики. Она включает в себя, как часть, положения классической термодинамики, но вводит некоторые дополнительные постулаты. В частности, постулируются: 1) самопроизвольность перехода изолированной системы в наиболее вероятное состояние; 2) различимость частиц в статистике Больцмана (см. гл. VI, § 8).

Из постулатов статистической термодинамики как следствие получается второй закон термодинамики.

Для вычисления теплоемкости, внутренней энергии, энтропии и других термодинамических свойств необходимо знать такие молекулярные параметры, как моменты инерции, частоты колебаний, уровни энергии электронного возбуждения, которые определяют величины энергий всех квантованных состояний молекулы. Большинство моле-

кулярных параметров находится путем изучения молекулярных спектров. Расчет термодинамических функций проводится методами квантовой статистической физики.

Основой для вывода расчетных формул является понятие термодинамической вероятности состояния системы W , уравнение Больцмана (VI.16) и понятие о суммах по состояниям (см. § 2 этой главы).

С развитием квантовой статистики способ вычисления W претерпел изменение в двух отношениях. Во-первых, учтен тот факт, что часто в молекуле имеется несколько уровней с одинаковой или почти одинаковой энергией. Эти уровни называются *вырожденными*; одной и той же энергии вырожденного уровня отвечает несколько состояний молекулы, отличающихся не энергией, а каким-то другим признаком (например, ориентацией магнитного момента). Число возможных квантовых состояний, имеющих одинаковые или почти одинаковые энергии, называется *статистическим весом* уровня, или вырожденностью (обозначается g_i). Наличие вырожденных уровней в молекулах, занимающих i -ю фазовую ячейку, увеличивает число микросостояний. Если в i -й ячейке находится N_i молекул и статистический вес равен g_i , то число микросостояний увеличивается в $g_i^{N_i}$ раз, так что вероятность становится равной

$$W = N! \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2}}{N_1! N_2! \dots} \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \dots \quad (\text{VIII.1})$$

Во-вторых, выяснилось, что классический постулат Больцмана о различимости молекул теряет смысл в квантовой механике. Чтобы учесть это положение, необходимо разделить правую часть выражения (VIII.1) на $N!$. В итоге получается:

$$W = \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2}}{N_1! N_2! \dots} \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \dots \quad (\text{VIII.2})$$

Вырожденность уровней энергии можно учитывать также другим путем — в суммах по состояниям.

Цель данной главы состоит в том, чтобы показать без детализации использование статистических представлений для расчета термодинамических функций и теплоемкости. Поэтому предполагается, что $g_i = 1$, и в качестве основы для вывода формул берется уравнение (VI.16).

§ 2. Сумма по состояниям. Рассмотрим равновесную изолированную систему, состоящую из N молекул. По закону Больцмана

$$N_i = A e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}, \quad (\text{VIII.3})$$

т. е. число молекул N_i , обладающих энергией ϵ_i , пропорционально фактору Больцмана $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$; A — некоторая постоянная; k — постоянная Больцмана. Общее количество молекул можно выразить формулой

$$N = \sum N_i = A \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad \text{или} \quad N = A f. \quad (\text{VIII.4})$$

Величина f , равная сумме всех факторов Больцмана, называется *суммой по состояниям для молекулы*

$$f = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{VIII.5})$$

Таким образом, уравнение (VIII.3) приобретает вид отношения

$$\frac{f}{N} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{N_i} \quad (\text{VIII.6})$$

которое показывает, что сумма по состояниям так относится к полному числу молекул, как фактор Больцмана к числу молекул, обладающих заданной энергией. Другими словами, *сумма по состояниям является обобщенным фактором Больцмана*.

Сумма по состояниям — безразмерная величина. Ее численное значение зависит от молекулярной массы, температуры, объема системы, межмолекулярных расстояний, характера движения молекул и межмолекулярных сил. Для систем, содержащих большое число молекул, сумма по состояниям представляет собой удобную величину, связывающую микроскопические свойства молекул (расположение дискретных уровней энергии, моменты инерции и др.) с макроскопическими свойствами (энтальпия, энтропия и др.).

Сумма по состояниям обладает свойством мультипликативности, т. е. она может быть представлена в виде произведения сумм по состояниям, соответствующих отдельным независимым видам движения молекул: $f = f_1 f_2 f_3 \dots = \prod f_i$. В этом нетрудно убедиться, рассмотрев, например, случай, когда энергия молекулы состоит из поступательной и вращательной составляющих: $\epsilon_i = \epsilon_i^{\text{пост}} + \epsilon_q^{\text{вр}}$. Запишем полную сумму по состояниям сначала в общем виде, а затем более детально, сочетая все возможные состояния каждого значения поступательной энергии с каждым значением вращательной энергии. Для этого нужно произвести двойное суммирование по всем значениям энергии обоих видов:

$$f = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = \sum_i \sum_q e^{-\frac{\epsilon_i^{\text{пост}} + \epsilon_q^{\text{вр}}}{kT}} = \sum_i \sum_q e^{-\frac{\epsilon_i^{\text{пост}}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_q^{\text{вр}}}{kT}}.$$

Вынося за знак одной из сумм члены, не зависящие от индекса суммирования, получаем:

$$f = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i^{\text{пост}}}{kT}} \sum_q e^{-\frac{\epsilon_q^{\text{вр}}}{kT}}$$

и окончательно: $f = f_{\text{пост}} f_{\text{вр}}$.

Сумма по состояниям зависит от уровня отсчета энергии. Вместо абсолютной энергии ϵ_i^* часто пользуются ее величиной ϵ_i , отсчитанной от значения нулевой энергии ϵ_0 , которой обладает молекула при тем-

температуре 0 К. Очевидно, $\epsilon'_i = \epsilon_0 + \epsilon_i$, поэтому

$$f' = \sum e^{-\frac{\epsilon'_i}{kT}} = \sum e^{-\frac{\epsilon_0 + \epsilon_i}{kT}} = \sum e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

и

$$f' = f e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}.$$

Вместо суммы по состояниям для отдельной молекулы f в статистической термодинамике иногда используется сумма по состояниям для системы в целом:

$$F = \sum e^{-\frac{U_i}{kT}} = f_1 f_2 f_3 \dots = f^N.$$

Отличие между f и F состоит в том, что $U_i = N\epsilon_i$ и, следовательно, f записывается в выражениях энергии молекулы, измеренной выше основного состояния, а F — в выражениях энергии системы в целом.

Молекула обладает различными видами энергии, главными из которых являются поступательная, вращательная, колебательная и электронная. Для области не слишком высоких температур приближенно предполагают, что отдельные виды движения не влияют друг на друга, так что $\epsilon = \epsilon_{\text{пост}} + \epsilon_{\text{вр}} + \epsilon_{\text{кол}} + \epsilon_{\text{эл}}$ и

$$f = \Pi f_i = f_{\text{пост}} f_{\text{вр}} f_{\text{кол}} f_{\text{эл}}. \quad (\text{VIII.7})$$

§ 3. Электронная сумма по состояниям. Электронные энергетические уровни далеко отстоят друг от друга, поэтому электронная сумма

$$f_{\text{эл}} = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} + \dots$$

приближенно равна лишь одному первому члену, $e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}$, которому соответствует минимальное значение энергии. Остальные слагаемые имеют высокие значения отрицательного показателя степени и могут быть отброшены. Для простоты энергия ϵ_0 низшего энергетического уровня принимается за нуль. В результате получаем (с учетом статисти-

ческого веса уровня): $f_{\text{эл}} = \sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \approx g_0 e^0$ или

$$f_{\text{эл}} = g_0. \quad (\text{VIII.8})$$

Если нулевой уровень не вырожден, то $f_{\text{эл}} = 1$.

§ 4. Колебательная сумма по состояниям. Согласно законам квантовой механики энергия гармонического колебания дискретна и выражается формулой:

$$\epsilon_{\text{кол}} = \left(\frac{1}{2} + u \right) h\nu,$$

где u — колебательное квантовое число 0, 1, 2, 3, Подставим $\epsilon_{\text{кол}}$ в выражение (VIII.5) для суммы по состояниям, считая, что колебатель-

ные уровни не вырождены:

$$f_{\text{кол}} = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i^{\text{кол}}}{kT}} = \sum_i e^{-\frac{h\nu}{2kT}} e^{-\frac{u h\nu}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum \left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^u.$$

Обозначим $x = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$, тогда

$$f_{\text{кол}} = x^{1/2} \sum_{u=0}^{\infty} x^u = x^{1/2} (1 + x + x^2 + x^3 + \dots).$$

Величина, стоящая в скобках, при $x < 1$ может быть представлена как дробь $\frac{1}{1-x}$, поэтому $f_{\text{кол}} = x^{1/2} \frac{1}{1-x}$.

Подставляя вместо x его значение, окончательно получим:

$$f_{\text{кол}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (\text{VIII.9})$$

Если использовать не абсолютные значения энергии, а отсчитывать ее от наинизшего колебательного уровня, для которого $u = 0$, то $\epsilon_{\text{кол}} = u h\nu$. В этом случае получается более простая формула

$$f_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (\text{VIII.10})$$

При высоких температурах, как можно показать с помощью разложения в ряд,

$$f_{\text{кол}} = \frac{kT}{h\nu}. \quad (\text{VIII.11})$$

§ 5. Поступательная сумма по состояниям. Энергия поступательного движения одной молекулы равна:

$$\epsilon_{\text{пост}} = \frac{mv^2}{2}.$$

По Де-Бройлю такой частице соответствует волновое движение с длиной волны $\lambda = \frac{h}{mv}$. Если движение молекулы ограничивается прямолинейным участком l , то полуволна должна укладываться на этом участке целое число раз. Поэтому $l = n \frac{\lambda}{2}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Отсюда следует, что

$$\epsilon_{\text{пост}} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{hn}{2l} \right)^2 = \frac{n^2 h^2}{8ml^2},$$

а уровни энергии дискретны и определяются рядом квадратов целых чисел. Сумма по состояниям

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 h^2}{8ml^2 kT}}$$

для достаточно тяжелых частиц и при достаточно высоких температурах содержащий ряд малых слагаемых и может быть заменена интегралом: $f = \int_0^{\infty} e^{-an^2} dn$, где $a = \frac{h^2}{8ml^2kT}$.

Этот интеграл равен $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$, поэтому

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l}{h}. \quad (\text{VIII.12})$$

Если молекула движется в некотором объеме $v = l_1 l_2 l_3$, равном произведению трех отрезков, ограничивающих ее перемещения вдоль осей координат, то вследствие мультипликативности суммы по состояниям [см. уравнение (VIII.7)] имеем:

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} l_1 l_2 l_3 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v. \quad (\text{VIII.13})$$

Уравнение (VIII.13) выражает *поступательную сумму по состояниям для одной молекулы, движущейся в объеме v* . Применение этой формулы для вычисления внутренней энергии, энтальпии, теплоемкости и других свойств идеального газа дает правильные результаты. Однако вычисление энтропии и связанных с ней величин с помощью уравнения (VIII.13) приводит к заниженным результатам. Правильная формула получается при отказе от принципа различимости частиц, которой использовался до сих пор.

Рассмотрим газ, содержащий N молекул в объеме v . Поступательную сумму по состояниям F этой системы можно получить, воспользовавшись суммой по состояниям $f_{\text{пост}}$ для отдельных молекул газа: $F = f_{\text{пост}}^N$. С другой стороны, для вычисления F можно применить формулу (VIII.13), предполагая, что система представляет собой совокупность молекул, находящихся в фазовых ячейках. Но надо считать, что каждая молекула может свободно переходить из одной ячейки в другую по всему объему, занимаемому газом, и что возможно $N!$ размещений молекул по ячейкам, дающим вследствие неразличимости частиц одно и то же микросостояние. Поэтому в знаменатель суммы по состояниям системы следует ввести $N!$, учитывающий уменьшение этой величины для неразличимых частиц по сравнению с различимыми:

$$F = \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} v}{h^3} \right]^N \frac{1}{N!}. \quad (\text{VIII.14})$$

Из сопоставления формул (VIII.13) и (VIII.14) имеем:

$$(f_{\text{пост}})^N = \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} v}{h^3} \right]^N \frac{1}{N!}.$$

Применив формулу Стирлинга $N! = N^N e^{-N}$, справедливую для больших N , находим уточненную сумму по состояниям для поступательного движения отдельной молекулы:

$$f_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} v e}{N h^3}. \quad (\text{VIII.15})$$

При отсутствии электронного возбуждения это выражение представляет собой полную сумму по состояниям одноатомного газа.

§ 6. Вращательная сумма по состояниям для двухатомной молекулы. Для многоатомных молекул величина $\epsilon_{\text{вр}}$ на любом вращательном уровне определяется вращательным квантовым числом j . Исследования спектров показывают, что статистические веса уровней g_j равны $2j + 1$, поэтому вращательная сумма по состояниям вычисляется по уравнению:

$$f_{\text{вр}} = \frac{1}{\sigma} \sum (2j + 1) e^{-\frac{\epsilon_{\text{вр}}}{kT}}. \quad (\text{VIII.16})$$

При вращении вокруг каждой оси симметрии на 360° молекула σ раз может приходить в положение, неотличимое от исходного. Поэтому часть вращательных уровней из суммирования выпадает, что учитывается делением суммы на σ — *число симметрии*. Обычно $f_{\text{вр}}$ достаточно точно определяется небольшим числом членов $e^{-\frac{\epsilon_{\text{вр}}}{kT}}$.

В простейшем случае жесткой двухатомной молекулы вращательная энергия выражается уравнением (III.4). Поскольку на низшем уровне $j = 0$, то $\epsilon_{\text{вр}}$, найденная по уравнению (III.4), представляет собой энергию, отсчитанную от нулевого значения. Подстановка $\epsilon_{\text{вр}}$ из уравнения (III.4) в уравнение (VIII.16) дает:

$$f_{\text{вр}} = \frac{1}{\sigma} \sum_{j=0, 1, 2, 3 \dots}^{\infty} (2j + 1) e^{-j(j+1)h^2/8\pi^2 B kT}.$$

Если момент инерции B не слишком велик, а температура высока, то суммирование может быть заменено интегрированием

$$f_{\text{вр}} = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2j + 1) e^{-j(j+1)h^2/8\pi^2 B kT},$$

что дает

$$f_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 kT}{\sigma h^2} B.$$

Обозначим величину $\frac{h^2}{8\pi^2 k B}$ буквой $\Theta_{\text{вр}}$. Поскольку $\Theta_{\text{вр}}$ имеет размерность температуры, она называется *характеристической температурой вращения*. Теперь уравнение может быть записано в более коротком виде:

$$f_{\text{вр}} = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{вр}}}. \quad (\text{VIII.17})$$

§ 7. Выражение термодинамических величин с помощью суммы по состояниям. Внутренняя энергия. Найдем частную производную от $f = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ по температуре при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{kT^2} \sum \epsilon_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}.$$

Подставим значение фактора Больцмана из уравнения (VIII.6)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{kT^2} \sum \epsilon_i \frac{N_i f}{N} = \frac{f}{kNT^2} \sum \epsilon_i N_i.$$

Входящая сюда сумма, очевидно, представляет собой полную энергию всех частиц системы, т. е. внутреннюю энергию, поэтому

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = \frac{f}{kNT^2} U; \quad U = kNT^2 \frac{1}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v$$

или

$$U = kNT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_v.$$

Для одного моля вещества

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_v. \quad (\text{VIII.18})$$

Если энергию ϵ_i в выражении $\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ рассматривать как избыточную по сравнению с энергией ϵ_0 наинизшего энергетического уровня, то в уравнение (VIII.18) войдет величина $U - U_0$, где U_0 — внутренняя энергия газа при 0 К. Таким образом, *

$$U - U_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_v. \quad (\text{VIII.19})$$

Э н т р о п и я. Для вывода расчетной формулы возьмем уравнение

$$S = k \ln \frac{N!}{\prod N_i!}, \quad (\text{VIII.20})$$

получающееся после подстановки термодинамической вероятности $\mathbb{W} = \frac{N!}{\prod N_i!}$ в уравнение Больцмана (VI.16). Используя формулу Стирлинга для факториала, напомним:

$$S = k \ln \frac{N^N e^{-N}}{\prod N_i^N e^{-N_i}} = k \ln \frac{N^N e^{-N}}{\prod N_i^N e^{-\sum N_i}}.$$

Так как

$$\sum N_i = N \quad \text{и} \quad \prod e^{-N_i} = e^{-\sum N_i},$$

то

$$S = k (N \ln N - \sum N_i \ln N_i). \quad (\text{VIII.21})$$

* Для вывода (VIII.19) нужно подставить в уравнение (VIII.18) вместо f выражение $f e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}$, и учесть, что $\epsilon_0 N_0 = U_0$.

Далее прологарифмируем уравнение (VIII.6):

$$\ln N_i = \ln N - \ln f - \frac{\varepsilon_i}{kT}$$

и подставим в уравнение (VIII.21):

$$\begin{aligned} S &= k \left[N \ln N - \sum N_i \left(\ln N - \ln f - \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] = \\ &= k \left(N \ln N - \ln N \sum N_i + \ln f \sum N_i + \frac{1}{kT} \sum \varepsilon_i N_i \right). \end{aligned}$$

Учитывая, что $\sum N_i = N$ и $\sum \varepsilon_i N_i = U$, после сокращений получим

$$S = kN \ln f + \frac{U}{T}. \quad (\text{VIII.22})$$

Для 1 моль

$$S = R \ln f + \frac{U}{T}. \quad (\text{VIII.23})$$

Если в эти уравнения поставить U из уравнения (VIII.18), то

$$S = kN \left[\ln f + T \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_v \right], \quad (\text{VIII.24})$$

а для 1 моль

$$S = R \left[\ln f + T \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_v \right]. \quad (\text{VIII.25})$$

Пользуясь формулой (VIII.23) или (VIII.25) и заменяя f на $f e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$, можно показать, что величина энтропии не зависит от выбора уровня отсчета энергии.

Изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы. Из формулы (VIII.23) находим величину $U - TS$, т. е. изохорно-изотермический потенциал:

$$F = -RT \ln f. \quad (\text{VIII.26})$$

При отсчете энергии от нулевых уровней сумма по состояниям заменяется на $f e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$, поэтому

$$F = -RT \ln f + \varepsilon_0 N_0 \quad \text{или} \quad F - U_0 = -RT \ln f,$$

где N_0 — число Авогадро.

Найдем теперь выражение для изобарно-изотермического потенциала. Для 1 моль идеального газа $pV = RT$, поэтому уравнение (VII.7) запишется как:

$$G = F + RT.$$

Подстановка сюда F из уравнения (VIII.26) дает:

$$G = -RT \ln f_1, \quad (\text{VIII.27})$$

$$\text{где } f_1 = \frac{f}{e}.$$

При отсчете энергии от нулевых уровней имеем:

$$G - H_0 = -RT \ln f_1.$$

Величина H_0 равна U_0 , так как для идеального газа $pv = RT$ при $T = 0$ обращается в нуль.

§ 8. Теплоемкость идеального газа. Согласно классической молекулярно-кинетической теории газов теплоемкость $c_v = dU/dT$ складывается из частей, обусловленных поступательными и вращательными степенями свободы

$$c_v = c_{\text{пост}} + c_{\text{вр}} = i \frac{R}{2}.$$

Теория не объясняет, почему для большинства газов при комнатной температуре колебательное движение не вносит никакой доли в теплоемкость и почему при более высоких температурах теплоемкость плавно возрастает с температурой. В статистическом расчете теплоемкости учитывается, что c_v включает также и колебательную составляющую. Электронной частью теплоемкости, как правило, можно пренебречь вследствие больших различий в положении электронных энергетических уровней.

Для нахождения отдельных составляющих теплоемкости воспользуемся формулами (IV.18) и (VIII.18) и выражениями суммы по состояниям для отдельных видов движения. Получим

$$U_{\text{пост}} = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} ve}{Nh^3} \right] \right\}_v$$

или

$$U_{\text{пост}} = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} ve}{Nh^3} + \frac{3}{2} \ln T \right]_v = RT^2 \frac{3}{2T} = \frac{3}{2} RT \quad (\text{VIII.28})$$

и

$$c_{\text{пост}} = \frac{dU_{\text{пост}}}{dT} = \frac{3}{2} R. \quad (\text{VIII.29})$$

Для одноатомного газа существует только поступательное движение, поэтому его теплоемкость равна $\frac{3}{2} R$. Для двухатомного газа из уравнения (VIII.17) находим:

$$\ln f_{\text{вр}} = \ln T - \ln \sigma \Theta_{\text{вр}}. \quad (\text{VIII.30})$$

Поэтому $U_{\text{вр}} = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln T - \ln \sigma \Theta_{\text{вр}})_v = RT.$

Откуда

$$c_{\text{вр}} = \frac{dU_{\text{вр}}}{dT} = R. \quad (\text{VIII.31})$$

Для нахождения колебательной составляющей теплоемкости используем формулу (VIII.10), записав для краткости $h\nu/k = \Theta$. После логарифмирования и дифференцирования по температуре получаем:

$$\left(\frac{d \ln f_{\text{коз}}}{dT} \right)_v = \frac{\frac{\Theta}{T^2} e^{-\frac{\Theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}}.$$

Тогда

$$U_{\text{кол}} = \frac{R\Theta e^{-\frac{\Theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}} = \frac{R\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}. \quad (\text{VIII.32})$$

Далее находим

$$c_{\text{кол}} = \frac{dU_{\text{кол}}}{dT} = \frac{R\Theta e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(\frac{\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}\right)^2 T^2} = \frac{R\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(\frac{\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}\right)^2}. \quad (\text{VIII.33})$$

Получилась некоторая функция от Θ/T , называемая *функцией Эйнштейна* и обозначаемая $c_E\left(\frac{\Theta}{T}\right)$. Как уже говорилось (см. гл. IV, стр. 77), она служит для вычисления зависимости c_v от T . Таким образом, одному колебанию соответствует доля теплоемкости, равная $c_{\text{кол}} = c_E(\Theta/T)$. Теперь находим выражение для теплоемкости двухатомного газа:

$$c_v = c_{\text{пост}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}} = \frac{5}{2}R + c_E\left(\frac{\Theta}{T}\right). \quad (\text{VIII.34})$$

Многоатомные молекулы имеют ряд независимых колебаний, каждое из которых дает свой вклад в теплоемкость. Количество таких колебаний определяется путем вычитания числа поступательных и вращательных степеней свободы из общего количества степеней свободы молекулы. Поэтому для n -атомной молекулы

$$c_v = \frac{5}{2}R + \sum_1^{3n-5} c_E\left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad (\text{линейные молекулы, } i_{\text{пост}}=3, i_{\text{вр}}=2)$$

и

$$c_v = 3R + \sum_1^{3n-6} c_E\left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad (\text{нелинейные молекулы, } i_{\text{пост}}=3, i_{\text{вр}}=3).$$

Сопоставление с классической теорией показывает, что в части, касающейся поступательной и вращательной составляющих теплоемкости, результаты совпадают. Однако вклад в теплоемкость колебательной составляющей учитывается лишь статистической термодинамикой. И это объясняет закономерности, наблюдаемые в опыте.

§ 9. Энтропия идеального газа, выраженная через суммы по состояниям. Разложение полной суммы по состояниям на сомножители приводит к выделению слагаемых энтропии, соответствующих отдельным видам движения. Пренебрегая, как и раньше, возможностью возбуждения электронных уровней молекулы, можем написать:

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}}.$$

Для вычисления составляющих энтропии воспользуемся формулой (VIII.23). Рассмотрим сначала одноатомный газ. Поступательная

составляющая энтропии для одноатомного газа равна:

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} + \frac{3}{2} R. \quad (\text{VIII.35})$$

Преобразуем (VIII.35), введя $v = \frac{RT}{p}$ и молекулярную массу $M = mN_0$:

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{\left(2\pi \frac{M}{N_0} \frac{kT}{p}\right)^{3/2} eRT}{Nh^3 p} + \frac{3}{2} R. \quad (\text{VIII.36})$$

После логарифмирования и вычисления постоянных величин получается выражение, называемое *формулой Закура — Тетроде*:

$$S_{\text{пост}} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p - 2,314. \quad (\text{VIII.37})$$

Одноатомный газ характеризуется лишь поступательным движением, поэтому данная формула соответствует полной энтропии одноатомного идеального газа.

Если давление p в уравнении (VIII.37) взять равным 1 атм, то можно рассчитывать стандартную энтропию S° конкретного вещества в состоянии идеального газа при выбранной температуре.

Интересно сравнить уравнения (VIII.37) с уравнением (VI.11), выведенным ранее (см. стр. 94) для идеального газа. Так как теплоемкость c_p для идеального газа равна $5/2 R$, то эти уравнения идентичны по форме. Постоянная $(S_0 + R \ln R)$, которую нельзя определить методами классической термодинамики, можно найти статистическим путем. Этот пример иллюстрирует возможности статистической термодинамики в определении абсолютных значений термодинамических свойств веществ.

Для нахождения вращательной энтропии используем формулы (VIII.25) и (VIII.30):

$$S_{\text{вр}} = R \ln \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{вр}}} + R. \quad (\text{VIII.38})$$

Аналогичным путем найдем колебательную энтропию идеального газа. На основании уравнений (VIII.10) и (VIII.25) имеем:

$$S_{\text{кол}} = -R \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right) + \frac{R\Theta}{\left(\frac{\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}\right)T}.$$

Отсюда

$$S_{\text{кол}} = \frac{R \frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} - R \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right). \quad (\text{VIII.39})$$

Уравнения (VIII.35), (VIII.37) согласуются с ранее установленными свойствами энтропии, а именно: прямой зависимостью ее от температуры и объема (см. гл. VI, § 5). Кроме того, они выявляют прямую

зависимость энтропии от массы молекулы и по уравнению (VIII.38) обратную зависимость от степени совершенства химической структуры, выражаемую величинами σ и Θ . В частности, при одинаковых давлении и температуре из двух химических соединений с одинаковой молекулярной массой меньшей энтропией будет обладать то, молекулы которого построены более симметрично и имеют поэтому большее число осей симметрии, т. е. большее значение σ . Например, для газообразного аммиака ($M = 17$, $\sigma = 3$) $S_{298}^{\circ} = 195,50$ Дж/(моль \cdot К), в то время как для метана ($M = 16$, $\sigma = 4$) $S_{298}^{\circ} = 186,19$ Дж/(моль \cdot К). Данный пример переносит представление об энтропии как меры «беспорядка» в мир отдельных молекул.

Из трех составляющих энтропии наибольший вклад, как правило, вносит поступательная энтропия, наименьший — колебательная энтропия. Это видно, например, из результатов расчета S° для бромистого метила CH_3Br (г):

$$S_{\text{кол}}^{\circ} = 2,94;$$

$$S_{\text{вр}}^{\circ} = 77,01;$$

$$S_{\text{пост}}^{\circ} = 164,81;$$

$$S_{\text{общ}}^{\circ} = 228,02 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \text{ (экспер. 245,22)}.$$

ГЛАВА IX

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

§ 1. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Опыт показывает, что химические реакции одновременно протекают в двух направлениях — в сторону образования продуктов реакции (вправо, *прямая реакция* *) и в сторону превращения последних на исходные вещества (влево, *обратная реакция*). Вследствие химической обратимости реакции не доходят до конца. С течением времени скорость прямой реакции (прирост концентрации продукта реакции за единицу времени) уменьшается, а скорость обратной реакции (убыль концентрации продукта реакции за единицу времени) увеличивается. Когда обе скорости сравниваются, наступает состояние *химического равновесия* — концентрации реагирующих веществ становятся вполне определенными и постоянными во времени (при условии, что давление и температура не меняются). Таким образом, химически обратимые реакции до перехода в состояние равновесия протекают с конечными скоростями. Поэтому с термодинамической точки зрения они не обратимы и работа их не является максимальной. Однако можно мысленно представить, что эти реакции в прямом и обратном направлениях идут бесконечно медленно, через смежные равновесные состояния, т. е. термодинамически обратимо. Тогда к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия

* Обычно прямой называется та реакция, которая протекает экзотермически, а обратной — эндотермическая реакция.

и рассчитать максимальную работу $A'_{\max} = -\Delta G$ — меру химического средства. По положительной величине A'_{\max} или убыли изобарного потенциала $-\Delta G$ судят о том преимущественном направлении обратной реакции, которое приближает систему к равновесному состоянию.

При постоянной температуре максимальная работа, произведенная в результате самопроизвольной прямой или обратной реакции, зависит от разницы концентраций исходных веществ и продуктов реакции и от константы химического равновесия. Исходные концентрации в реакционной смеси задаются произвольно и, следовательно, известны. По ним с помощью закона действующих масс могут быть найдены равновесные концентрации и выход целевого продукта реакции. Вычисление максимальной работы через концентрации реагирующих веществ или, наоборот, определение положения равновесия по известной величине $A'_{\max} = -\Delta G$ при различных температурах и давлениях составляют две главные задачи в термодинамике химических равновесий.

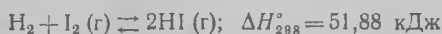
Истинное химическое равновесие помимо равенства скоростей в прямой и обратной реакциях и постоянства концентраций при неизменных внешних условиях обладает еще следующими свойствами: 1) подвижностью, т. е. способностью самопроизвольно восстанавливаться после небольших смещений, вызванных временными отклонениями температуры или давления от заданного значения; 2) возможностью достижения равновесия как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции; 3) минимальным значением изобарного потенциала в изобарно-изотермическом процессе и равенствами

$$dG = 0 \text{ и } \sum \mu_i dn_i = 0,$$

которые являются фундаментальными термодинамическими условиями химического равновесия.

Равновесие в обратимых химических реакциях описывается *законом действующих масс* (з. д. м.) (Гульдберг, Вааге, 1867). Если концентрации или парциальные давления веществ — участников реакции сравнительно малы, то з. д. м. устанавливает *постоянство отношения произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции к произведению концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам* (при $T = \text{const}$).

Закон действующих масс наиболее просто выводится исходя из рассмотрения характера изменения скоростей прямой и обратной реакций в ходе превращения, т. е. кинетическим путем. Суть рассуждений при выводе известна из курса общей химии. Конечный результат выражается постоянным (при $T = \text{const}$) отношением удельных скоростей прямой и обратной реакций, не зависящим от исходных концентраций веществ. Это отношение — константа химического равновесия. Например, для реакции синтеза иодистого водорода



константа равновесия может быть записана следующим образом:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{\text{HI}}}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}, \quad (\text{IX.1})$$

где C_{HI} , C_{H_2} , C_{I_2} — равновесные концентрации веществ; k_1 и k_2 — скорости прямой и обратной реакций, отнесенные к концентрациям H_2 , I_2 , HI , равным 1 моль · л⁻¹.

Главное значение закона действующих масс состоит в том, что он связывает равновесные концентрации всех реагирующих веществ: изменение концентрации (или парциального давления) одного из реагентов влечет за собой такое изменение концентраций всех остальных веществ, которое отвечает условию постоянства константы равновесия при заданной температуре. Это требование позволяет рассчитать состав равновесной смеси по произвольно заданным соотношениям между исходными веществами. Рассмотрим, например, реакцию термической диссоциации HI , обратную разобранный: $\text{HI} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{I}_2$.

Константа равновесия * этой реакции: $K' = \frac{C_{\text{H}_2}^{1/2} C_{\text{I}_2}^{1/2}}{C_{\text{HI}}}$. Для данной реакции, как и вообще для любой реакции диссоциации, константа равновесия может быть выражена через *степень диссоциации* α — долю разложившегося вещества (от исходного количества вещества). Если считать, что вначале имелся только 1 моль HI , то концентрации веществ при равновесии будут:

$$C_{\text{HI}} = \frac{1-\alpha}{v}; \quad C_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{2v}; \quad C_{\text{I}_2} = \frac{\alpha}{2v},$$

где v — объем газовой смеси. Подставим эти значения в выражение для константы равновесия: $K' = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)}$. Решая уравнение в отношении α , получим:

$$\alpha = \frac{2}{1/K' + 2}.$$

Для нахождения степени диссоциации α необходимо знать константу равновесия при заданной температуре. При $T = 717,6$ К константа $K = 0,148$ и, следовательно, $\alpha = 0,23$. Таким образом, при $T = 717,6$ К равновесная смесь, полученная из 1 моль HI , содержит 0,77 моль HI , 0,115 моль H_2 и 0,115 моль I_2 .

§ 2. Термодинамический вывод закона действующих масс. Закон действующих масс можно вывести термодинамическим путем, который не требует каких-либо представлений о скорости реакции. Рассмотрим в условиях равновесия (p , $T = \text{const}$) гомогенную газовую реакцию типа:



* Необходимо обратить внимание на то, что константа равновесия должна записаться в соответствии с заданным стехиометрическим уравнением реакции. Очевидно, K' и K в (IX.1) связаны соотношением: $K' = 1/K^2$.

где b, d, g, r — стехиометрические коэффициенты веществ В, D, G и R. Обозначим через μ_B, μ_D, μ_G и μ_R химические потенциалы этих веществ при равновесии. Применим ранее выведенное соотношение $\sum \mu_i \nu_i = 0$ (см. гл. 7, § 8), выражающее условие равновесия, для нашей реакции, т. е. $\sum \mu_i \nu_i = g\mu_G + r\mu_R - b\mu_B - d\mu_D$. Для веществ В и D химический потенциал берется с минусом, потому что эти вещества расходуются и их химический потенциал убывает. Предположим, что ко всем участникам реакции применимы законы идеальных газов. Тогда согласно уравнению (VII.53)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i,$$

где P_i — равновесное парциальное давление i -го компонента. Подставляя значения μ_i в $\sum \mu_i \nu_i$ и группируя соответствующие слагаемые, получим:

$$(g\mu_G^\circ + r\mu_R^\circ - b\mu_B^\circ - d\mu_D^\circ) + RT (g \ln P_G + r \ln P_R - b \ln P_B - d \ln P_D) = 0$$

или

$$\ln \frac{P_G^g P_R^r}{P_B^b P_D^d} = -\frac{1}{RT} (g\mu_G^\circ + r\mu_R^\circ - b\mu_B^\circ - d\mu_D^\circ).$$

При постоянной температуре первая часть этого равенства постоянна. Обозначим ее через $\ln K_p$ и перепишем уравнение в виде:

$$\ln \frac{P_G^g P_R^r}{P_B^b P_D^d} = \ln K_p,$$

откуда

$$\frac{P_G^g P_R^r}{P_B^b P_D^d} = K_p. \quad (\text{IX.2})$$

Постоянная K_p , в которую в данном случае входят равновесные парциальные давления компонентов, является константой равновесия.

Константу равновесия можно записать также через молярно-объемные концентрации или молярные доли веществ. Парциальное давление идеальных газов связано с концентрацией уравнением:

$$p_i = \frac{n_i RT}{v} = c_i RT, \quad (\text{IX.3})$$

где n_i — число молей вещества; v — объем, занимаемый реагирующими веществами, c_i — молярно-объемная концентрация. Подставим равновесные парциальные давления, выраженные уравнением (IX.3), в уравнение (IX.2):

$$\frac{C_G^g C_R^r}{C_B^b C_D^d} (RT)^{g+r-b-d} = K_p.$$

Обозначим величину $\frac{C_G^g C_R^r}{C_B^b C_D^d}$ через K_c :

$$K_c = K_p (RT)^{-(g+r-b-d)}. \quad (\text{IX.4})$$

Парциальное давление связано с общим давлением p и мольной долей вещества N_i соотношением (VII.51): $p_i = N_i p$. Используя эту формулу, найдем для константы равновесия другое выражение

$$\frac{N_G^g N_R^r}{N_B^b N_D^d} p^{g+r-b-d} = K_p,$$

где N_G, N_R, N_B, N_D — мольные доли компонентов: $N_G = \frac{g}{b+d+r+g}$;

$N_B = \frac{b}{b+d+r+g}$ и т. д.

Обозначим соотношение $N_G^g N_R^r / N_B^b N_D^d$ через K_N , получим:

$$K_N = K_p p^{-(g+r-b-d)}. \quad (\text{IX.5})$$

Для реакций, в которых участвуют идеальные газы, константы K_N и K_c связаны друг с другом. Из (IX.3) и (IX.5) следует, что

$$K_N = K_c (RT)^{g+r-b-d} p^{-(g+r-b-d)}$$

или

$$K_c = K_N \left(\frac{p}{RT} \right)^{g+r-b-d}. \quad (\text{IX.6})$$

Константы K_c и K_p для идеальной газовой смеси зависят только от температуры, константа K_N зависит от давления.

§ 3. Химическое равновесие в гетерогенных реакциях. Гетерогенными называются реакции, в которых реагирующие вещества находятся в разных фазах, как, например, в реакции термического разложения окиси меди



где имеются две твердые фазы и одна газообразная. В химических гетерогенных системах, как и в гомогенных, условием термодинамического (и химического) равновесия является соблюдение равенств

$$dG=0; \quad \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{при } T, p = \text{const})$$

или

$$dF=0; \quad \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{при } T, v = \text{const})$$

Однако при подсчете величины $\Delta G = \sum \mu_i n_i$ необходимо учитывать, что химический потенциал μ_i вещества, находящегося во время реакции в твердом или жидком состоянии, равен его изобарному потенциалу * G_i и сохраняет постоянное значение при заданной температуре. Например, для реакции разложения CuO

$$\Delta G = \sum \mu_i n_i = 2G_{\text{Cu}} + \mu_{\text{O}_2} - 2G_{\text{CuO}}.$$

В этой реакции μ_{O_2} зависит от парциального давления O_2 (изменяющегося в ходе реакции), тогда как изобарные потенциалы G_{Cu} и G_{CuO}

* Если этот компонент не образует твердых или жидких растворов с другими компонентами.

постоянны — их значения определяются только давлениями насыщенного пара Cu и CuO , которые при заданной температуре постоянны.

Обратимся к применению закона действующих масс к гетерогенным реакциям. При термодинамическом выводе з. д. м. считалось, что химическое равновесие устанавливается в гомогенной (газовой) среде. Чтобы перенести это условие на гетерогенные химические равновесия, необходимо рассматривать равновесные соотношения между парциальными давлениями веществ также в газовой фазе. Парциальные давления газообразных участников реакции при постоянной температуре могут меняться в соответствии с законом действующих масс. Что же касается парциального давления каждого из твердых или жидких реагирующих веществ, то оно является величиной постоянной, как и постоянно давление насыщенного пара этого вещества при заданной температуре. Эти постоянные величины давлений пара можно ввести в константу равновесия, и она, таким образом, будет определяться равновесными парциальными давлениями газообразных участников реакции. Например, для реакции



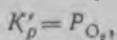
константа равновесия запишется так:

$$K_p = \frac{P_{\text{Fe}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{FeO}} P_{\text{CO}}}$$

или, обозначая постоянную величину $(K_p P_{\text{FeO}}) / P_{\text{Fe}}$ через K'_p , получим

$$K'_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

Еще проще запишется константа равновесия для тех реакций, в которых только одно из веществ находится в газовой фазе (реакции диссоциации карбонатов, бикарбонатов, кристаллогидратов, сульфидов, окислов, аммиаков). Так, для реакции разложения окиси меди



т. е. константа равновесия равна давлению O_2 над Cu и CuO . Так как $K'_p = (K_p P_{\text{Cu}}) / P_{\text{CuO}}$ есть функция температуры, то в реакциях рассматриваемого типа равновесное давление газообразного продукта диссоциации тоже зависит от температуры. Оно называется *давлением диссоциации*; зависимость его от температуры выражается уравнением типа (IX.11).

§ 4. Соотношение между изменением изобарного потенциала реакции и константой равновесия. Уравнение изотермы реакции. Выведем соотношение между изменением изобарного потенциала реакции и константой равновесия методом термодинамических потенциалов, аналогично выводу уравнения (IX.2). Рассмотрим реакцию в газах:



при постоянном давлении и температуре, но в условиях, отличных от равновесных. Допустим, что в системе

имеются настолько большие количества веществ D, B, G, R, что в результате взаимодействия b молей вещества B и d молей вещества D состав и общее давление системы не меняются. Если прореагировали эти количества веществ, то изменение изобарного потенциала системы определяется равенством:

$$\Delta G = \sum \mu_i n_i = g\mu_G + r\mu_R + b\mu_B - d\mu_D,$$

причем $\Delta G < 0$ и, следовательно, система совершает химическую работу за счет изменения концентрации и убыли $-\Delta G$ изобарного потенциала. Положим, что к реагирующим веществам применимы законы идеальных газов. Подставляя химические потенциалы μ_G , μ_R , μ_B , μ_D , выраженные формулой $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$, в сумму $\sum \mu_i n_i$ и группируя слагаемые соответствующим образом, получим*

$$\Delta G = (g\mu_G^\circ + r\mu_R^\circ - b\mu_B^\circ - d\mu_D^\circ) + RT (g \ln p_G + r \ln p_R - d \ln p_D - b \ln p_B) \neq 0.$$

Сумма в первой скобке, как показано при выводе уравнения (IX.2), при условии $\Delta G = 0$ равна $-RT \ln K_p$. Следовательно,

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT (g \ln p_G + r \ln p_R - b \ln p_B - d \ln p_D)$$

или

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_G^g p_R^r}{p_B^b p_D^d} - \ln K_p \right). \quad (\text{IX.7})$$

Для процессов, протекающих при постоянных температуре и объеме, изменение изохорного потенциала ΔF определяется уравнением, аналогичным (IX.7). Выражая состав системы через концентрации, можно получить:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{c_G^g c_R^r}{c_B^b c_D^d} - \ln K_c \right). \quad (\text{IX.8})$$

Уравнения (IX.7), (IX.8) называются *уравнениями изотермы химической реакции* (или *уравнениями Вант-Гоффа*, 1886).

Если к веществам, участвующим в реакции, законы идеальных газов неприменимы, то вместо парциальных давлений следует пользоваться фугитивностями или активностями (см. стр. 152). Если парциальные давления всех участников реакции в исходной неравновесной смеси равны одной атмосфере ($p_i = 1$ атм), то из уравнения (IX.7) следует, что

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (\text{IX.9})$$

или

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-\Delta H^\circ/RT} e^{\Delta S^\circ/R}. \quad (\text{IX.10})$$

Величина ΔG° — это *стандартный изобарный потенциал реакции* при выбранной температуре T . После замены $-RT \ln K_p$ на ΔG°

* Парциальные давления относятся к неравновесному состоянию, поэтому в отличие от равновесного состояния отмечены прописной буквой.

уравнение (IX.7) приобретает следующий вид:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_G^g p_R^r}{p_B^b p_D^d}. \quad (\text{IX.11})$$

Из этой записи видно, что изменение изобарного потенциала реакции состоит из двух частей $\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G^p$. Одна часть ΔG° — изменение для гипотетической реакции, в которой реагирующие вещества (b молей В и d молей D), взятые в стандартном состоянии ($p_B = 1$ атм и $p_D = 1$ атм), превращаются в продукты реакции (r молей R и g молей G), также взятые в стандартном состоянии. Для данной реакции ΔG° — постоянная величина при p , T , зависящая только от природы участников реакции. Второй член ΔG^p в уравнении (IX.11) отражает зависимость ΔG реакции от состава реакционной смеси. Он представляет собой увеличение изобарного потенциала, которое получается при переходе реагирующих веществ (b молей В и d молей D), взятых при любых произвольно выбранных парциальных давлениях (или концентрациях), в продукты реакции (r молей R и g молей G), также взятых при любых выбранных парциальных давлениях.

§ 5. Использование уравнения изотермы реакции. 1. Главное значение изотермы реакции (IX.7) или (IX.8) состоит в том, что она позволяет рассчитать ΔG или $-\Delta F$ обратной реакции для заданного состава реакционной смеси и определить, в каком направлении и до какого предела протекает реакция при известных условиях.

Пусть в смеси, составленной из 0,01 кмоль HI, 0,1 кмоль H_2 и 0,1 кмоль I_2 (объем смеси 1 м³, температура 717,6 К, $K_c = K_p = 0,148$; $2,303 \lg K_c = -2,01$), протекает реакция



Определим, возможна ли диссоциация HI в этой смеси. Подсчитаем сначала величину

$$\ln \frac{c_{\text{H}_2}^{1/2} c_{\text{I}_2}^{1/2}}{c_{\text{HI}}} = 2,303 \lg \frac{0,1^{1/2} 0,1^{1/2}}{0,01}.$$

Она равна 2,303. Это значение вместе со значениями K_c , R и T подставим в уравнение (IX.8):

$$\begin{aligned} \Delta F &= RT \left(\ln \frac{c_{\text{H}_2}^{1/2} c_{\text{I}_2}^{1/2}}{c_{\text{HI}}} - \ln K_c \right) = \\ &= 8314,7 \cdot 717,6 (2,303 - 2,303 \lg 0,148) = 25061 \text{ кДж/кмоль}. \end{aligned}$$

Сравнительно большая положительная величина ΔF говорит о том, что во взятой исходной смеси разложения HI происходить не может и что эта смесь относительно далека от состояния равновесия. Следовательно, при заданных исходных соотношениях веществ и температуре реакция будет идти влево, т. е. в сторону израсхода-

вания H_2 и I_2 . Чтобы определить количества прореагировавших H_2 и I_2 , необходимо воспользоваться законом действующих масс (см. стр. 132).

2. Чрезвычайно важным является уравнение (IX.9), так как оно непосредственно связывает константу равновесия с термодинамическими характеристиками (ΔH_f° и S_{298}°) участников реакции. На основе уравнения (IX.9) удобно составлять справочные таблицы констант равновесия, особенно для тех реакций, равновесие которых крайне сильно смещено в одну сторону и поэтому не может быть исследовано экспериментально с достаточной надежностью.

При термодинамическом анализе реакций использование уравнения (IX.9) определяется тем, какие данные легче всего получить из опыта.

3. Если легко и точно находятся равновесные концентрации веществ и, следовательно, константа равновесия, то уравнение (IX.9) используется для вычисления стандартных изобарных потенциалов реакций. Комбинирование реакций с известными ΔG° в циклах, подобных термохимическим циклам, позволяет находить ΔG° для экспериментально не изученных реакций, в том числе стандартные потенциалы образования веществ ΔG_f° (см. § 7 этой главы). Таким образом, изучение химических равновесий — один из источников пополнения таблиц стандартных термодинамических величин для химических соединений.

4. Если легко может быть найден изобарный потенциал реакции (например, исходя из изменений энтальпии реакции ΔH , теплоемкостей веществ и использования уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ или путем измерения электродвижущей силы элемента и т. д.), то по уравнению (IX.9) находится константа равновесия при заданной температуре. Рассмотрим с этой точки зрения реакцию распада метилового спирта



при температуре 800 К. В справочных таблицах имеются стандартные изобарные потенциалы образования метанола, диметилового эфира и воды в виде идеального газа при 800 К: $\Delta G_{f,800}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -88,28$ кДж, $\Delta G_{f,800}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 19,41$ кДж, $\Delta G_{f,800}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -203,55$ кДж.

Используем их для вычисления изобарного потенциала реакции:

$$\Delta G_{800}^\circ = (19,41 - 203,55) - (-2 \cdot 88,28) = -7,58 \text{ кДж.}$$

Рассчитаем по уравнению (IX.9) константу равновесия

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_{800}^\circ}{2,303RT} = \frac{7,58}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 800} = 2,067,$$

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^2} = 13,05.$$

Как отрицательная величина ΔG° , так и величина $K_p > 1$ говорят о том, что при 800 К 2 моль метанола, взятые при давлении 1 атм,

могут превращаться в 1 моль эфира и 1 моль воды с парциальными давлениями $P_{C_2H_6O} = P_{H_2O} = 1$ атм. При таком переходе изобарный потенциал реакции уменьшается на 7,58 кДж.

Если в результате расчета получается $\Delta G^\circ = 0$ и $K_p = 1$, то при выбранной температуре исходные вещества в стандартном состоянии находятся в равновесии с продуктами реакции в стандартном состоянии. Если $\Delta G^\circ > 0$ и $K_p < 1$, то продукты реакции в стандартном состоянии превращаются в исходные вещества в стандартном состоянии.

§ 6. Константа равновесия, выраженная через суммы по состояниям. При $p, T = \text{const}$ изменение стандартного изобарного потенциала газовой реакции $bB + dD = gG + rR$ определяется уравнением изотермы реакции (IX.9):

$$\Delta G^\circ = gG^\circ + rR^\circ - bG_B^\circ - dG_D^\circ = -RT \ln K_p.$$

Каждую величину G_i в этом уравнении выразим через суммы по состояниям, согласно формуле (VIII.27): $G^\circ = -RT \ln f_i$. В итоге получим:

$$-RT (g \ln f_{1G} + r \ln f_{1R} - b \ln f_{1B} - d \ln f_{1D}) = -RT \ln K_p,$$

откуда

$$K_p = \frac{f_{1G}^g f_{1R}^r}{f_{1B}^b f_{1D}^d}. \quad (\text{IX.12})$$

Пользуясь уравнением (VIII.26) $F^\circ = -RT \ln f$ и уравнением изотермы в виде $\Delta F^\circ = -RT \ln K_c$ аналогичным путем, получим:

$$K_c = \frac{f_{G/R}^g f_{R}^r}{f_{B/D}^b f_{D}^d}. \quad (\text{IX.13})$$

При отсчете энергий от уровней, соответствующих $T = 0$ К, эти уравнения переходят в уравнения:

$$K_p = \frac{f_{1G}^g f_{1R}^r}{f_{1B}^b f_{1D}^d} e^{-\frac{\Delta H_u^\circ}{RT}} \quad (\text{IX.14})$$

и

$$K_c = \frac{f_{G/R}^g f_{R}^r}{f_{B/D}^b f_{D}^d} e^{-\frac{\Delta U_u^\circ}{RT}}, \quad (\text{IX.15})$$

которые можно получить, выражая G° или F° в уравнении изотермы с помощью соотношений

$$G^\circ = H^\circ - RT \ln f_i;$$

$$F^\circ = U^\circ - RT \ln f.$$

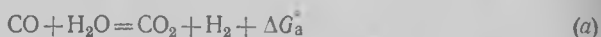
Величина ΔH_0° — стандартный тепловой эффект при реакции 0 К — может быть рассчитана разными способами, из которых наиболее удо-

бен расчет с помощью уравнения

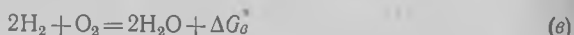
$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta (H_T^\circ - H_0^\circ).$$

Обычно принимают $T = 298,15$ К. Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ берут из таблиц.

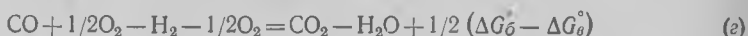
§ 7. Косвенный расчет изменения изобарного потенциала реакции. Комбинирование равновесий. Иногда изобарные потенциалы образования каких-нибудь компонентов интересующей нас реакции неизвестны, и нельзя найти изменение изобарного потенциала реакции по уравнению $\Delta G^\circ = \sum (n \Delta G_f^\circ)_{\text{кон}} - \sum (n \Delta G_f^\circ)_{\text{нач}}$. Но поставленную задачу можно все же решить, если известны изменения изобарных потенциалов нескольких реакций, из уравнений которых суммированием или вычитанием получается уравнение данной реакции. Например, для реакции:



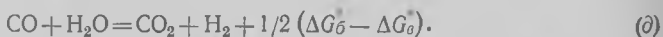
величину изобарного потенциала ΔG_a° можно определить по значениям ΔG_b° и ΔG_c° для реакций:



Здесь величинами ΔG° можно оперировать так же, как величинами ΔH° в термохимических уравнениях. Умножая оба последних уравнения на $1/2$ и вычитая уравнение (в) из (б), получим:



или



Из сопоставления уравнений (д) с уравнением (а) следует, что

$$\Delta G_a^\circ = \frac{1}{2} (\Delta G_b^\circ - \Delta G_c^\circ).$$

Это соотношение позволяет установить непосредственную связь между константами равновесия рассматриваемых реакций. Подставим вместо ΔG° их выражения через константы равновесия

$$RT \ln K_{p, a} = \frac{1}{2} (RT \ln K_{p, б} - RT \ln K_{p, в}),$$

откуда, например, можно найти константу равновесия реакции (а)

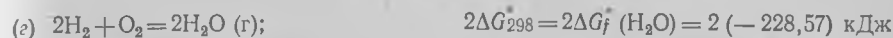
$$K_{p, a} = \sqrt{\frac{K_{p, б}}{K_{p, в}}}.$$

Таким образом, комбинируя данные реакции, можно косвенным путем найти значение константы равновесия. Метод комбинирования равновесий, основанный, как мы видим, на использовании стандартных изобарных потенциалов реакции, имеет особую практическую ценность для реакций, которые не изучались экспериментально.

Следующий пример показывает, как можно было бы найти стандартный изобарный потенциал образования метана



комбинируя реакции (б), (в), (г):



Стандартные изобарные потенциалы образования веществ — важнейшие исходные величины для термодинамических расчетов. В большинстве случаев они вычислены путем комбинации данных для других реакций.

§ 8. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары реакции. Химическое равновесие является динамическим, оно смещается в ту или другую сторону при изменении внешних условий. В частности, на положение равновесия и, следовательно, на константу равновесия влияет температура.

Функциональную зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении получим исходя из уравнения изотермы реакции (IX.7) и уравнения Гиббса — Гельмгольца (VII.29). Продифференцируем уравнение (IX.7) по температуре, учитывая, что выбираемые произвольно парциальные давления p_G , p_R , p_B и p_D от температуры не зависят:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \ln \frac{p_G^g p_R^r}{p_B^b p_D^d} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

Подставим в уравнение Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

значение ΔG из уравнения изотермы реакции и только что найденное значение $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$:

$$RT \ln \frac{p_G^g p_R^r}{p_B^b p_D^d} - RT \ln K_p = \Delta H + RT \ln \frac{p_G^g p_R^r}{p_B^b p_D^d} - RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (\text{IX.16})$$

Уравнение (IX.16) называется *уравнением изобары реакции* (Вант-Гофф, 1885).

Для расчетов равновесия при различных температурах уравнение (IX.16) необходимо проинтегрировать. После разделения перемен-

ных имеем:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H dT}{RT^2}.$$

В узком интервале температур (порядка нескольких десятков градусов) тепловой эффект реакции практически не зависит от температуры, т. е. $\Delta c_p = 0$. Поэтому после интегрирования получим

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B, \quad (\text{IX.17})$$

где B — константа интегрирования. Если известны ΔH и K'_p для какой-либо одной температуры T' , то можно определить B и затем значение K_p для любой другой температуры T (ΔH и K'_p должны быть отнесены к одному и тому же давлению и одинаковым состояниям веществ). Согласно уравнению (IX.17) $\ln K_p$ — линейная функция обратной величины температуры. Тангенс угла наклона прямой $\ln K_p = f(1/T)$ к оси абсцисс равен $-\frac{\Delta H}{R}$, а отрезок на оси ординат — константе интегрирования B . Из сравнения (IX.17) с уравнением (IX.10) видно, что $B = \frac{\Delta S^\circ}{R}$. Таким образом, изучение химических равновесий дает информацию не только для расчета концентраций веществ при равновесии, но и для определения энтальпий и энтропий реакций.

Рассмотренное решение уравнения изобары является наиболее простым. В общем случае тепловой эффект реакции зависит от температуры и решение становится более сложным (см. § 11 этой главы).

Для изохорных реакций исходя из уравнений (IX.8) и (VII.30) можно вывести уравнение изохоры реакции (Вант-Гофф, 1885)

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (\text{IX.18})$$

Уравнение (IX.18) используется так же, как уравнение (IX.16). Из уравнений изобары и изохоры реакции видно, что константа равновесия увеличивается с повышением температуры в эндотермических реакциях (в эндотермических реакциях $\Delta H > 0$, следовательно, правая часть уравнения изобары положительна; чтобы и левая часть была положительной, K_p должна увеличиваться с ростом температуры); если же реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), то K_p увеличивается при понижении температуры. Иными словами, наибольшая полнота эндотермических реакций достигается при возможно более высоких температурах, а наибольшая полнота экзотермических реакций — при низких температурах.

§ 9. Зависимость константы равновесия от давления. Кроме температуры на состояние химического равновесия оказывает влияние давление. Для идеальных газовых смесей константы K_c и K_p не зависят от давления и поэтому не могут использоваться для исследования влияния давления на состояние химического равновесия. От давления зависит константа K_N , как это видно из соотношения (IX.5):

$K_N = K_p p^{-\Delta n}$, где $\Delta n = (g + r - b - d)$ — изменение числа молей, происходящее в результате реакции; p — общее давление газовой смеси. Прологарифмируем это уравнение:

$$\ln K_N = \ln K_p - \Delta n \ln p.$$

Далее продифференцируем его по p , учитывая, что K_p не зависит от давления и является лишь функцией температуры:

$$\frac{d \ln K_N}{dp} = - \frac{\Delta n}{p}.$$

Если до начала реакции $p v_1 = n_1 RT$, а после реакции $p v_2 = n_2 RT$, то изменение объема в результате реакции будет

$$v_2 - v_1 = (n_2 - n_1) RT \frac{1}{p} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta v}{RT} = \frac{\Delta n}{p}.$$

Следовательно, при $T = \text{const}$

$$\frac{d \ln K_N}{dp} = - \frac{\Delta v}{RT} \quad (\text{уравнение Планка}). \quad (\text{IX.19})$$

Согласно уравнению (IX.19) изменение давления не влияет на равновесие реакций, протекающих без изменения объема ($\Delta v = 0$, $\frac{d \ln K_N}{dp} = 0$). Увеличение внешнего давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объема (если $\Delta v < 0$, то $\frac{d \ln K_N}{dp} > 0$, т. е. K_N увеличивается с ростом p). Наоборот, уменьшение давления благоприятствует течению реакции, сопровождающейся увеличением объема ($\Delta v > 0$; $\frac{d \ln K_N}{dp} < 0$).

§ 10. Принцип подвижного равновесия. Уравнения Планка и изобары-изохоры позволяют количественно рассчитать K_p , K_c и K_N , по величинам которых можно судить о направлении смещения равновесия при изменении температуры и давления, а также о составе равновесных смесей. В общей форме достаточно быстро направление сдвига равновесия при изменении внешних условий определяется с помощью принципа подвижного равновесия, сформулированного Ле-Шателье (1885) и Брауном (1886).

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении. Например, в реакции



при понижении температуры и повышении давления усиливается экзотермическая реакция синтеза аммиака, происходящая с уменьшением объема, так как только таким путем может быть ослаблен эффект внешнего воздействия.

§ 11. Расчет химического равновесия из тепловых данных. Тепловая теорема Нернста. Уравнения

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p;$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p;$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

являются важнейшими уравнениями термодинамики. Чтобы найти изменение изобарного потенциала и константу равновесия при разных температурах, необходимо интегрировать уравнение Гиббса — Гельмгольца или изобары-изохоры реакции. Произведем интегрирование уравнения изобары для общего случая, когда ΔH зависит от температуры, т. е. когда $\Delta c_p \neq 0$. Эта зависимость может быть выражена развернутым уравнением Кирхгофа (V.8):

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 + \frac{\Delta a_2}{3} T^3,$$

где ΔH_0 константа интегрирования, имеющая смысл гипотетического теплового эффекта при температуре $T=0$ К.

Подставляя ΔH из уравнения Кирхгофа в уравнение изобары и интегрируя, получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H'}{RT} + \frac{\Delta a_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a_1}{2R} T + \frac{\Delta a_2}{6R} T^2 + I, \quad (\text{IX.20})$$

где I — константа интегрирования, характерная для каждой реакции. Отсюда находим зависимость стандартного изобарного потенциала реакции от температуры

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H' - \Delta a_0 T \ln T - \frac{\Delta a_1}{2} T^2 - \frac{\Delta a_2}{6} T^3 + BT, \quad (\text{IX.21})$$

где $B = IR$ — константа интегрирования.

Для общего случая

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0 - T \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta c_p dT + BT. \quad (\text{IX.22})$$

Зависимость $\Delta c_p = f(T)$ должна быть известна для интервала от 0 К до T^* .

Для нахождения постоянной I в уравнении (IX.20) достаточно знать константу равновесия K_{p_1} для какой-нибудь температуры T_1 . Величину K_{p_1} для данной реакции можно взять из справочника. В противном случае она должна быть определена опытным путем. Проведение соответствующих опытов представляет собой трудоемкую

* Она не может быть выражена степенным уравнением (IV.21), так как это уравнение непригодно для области низких температур (см. § 6, гл. IV).

работу *. Кроме того, рассматриваемый способ расчета вообще нельзя применить к реакциям, равновесие которых не изучено ни при одной температуре.

Казалось бы, можно воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца и определить ΔG° по тепловому эффекту реакции, а затем по уравнению (IX.9) рассчитать константу равновесия. С этой целью уравнение Гиббса — Гельмгольца интегрируется. В общем виде результат интегрирования представляется уравнением:

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I'T. \quad (\text{IX.23})$$

Как видно, появляется новая константа интегрирования I' , для определения которой опять-таки необходимо по экспериментальным данным найти ΔG_1 при какой-либо температуре T_1 .

Таким образом, исходя из первого и второго законов термодинамики (с помощью которых получены уравнения изобары реакции Гиббса — Гельмгольца), нельзя теоретически рассчитать K_p и ΔG . Рис. 37 наглядно иллюстрирует все сказанное выше. Ход кривой $\Delta H = f(T)$ является вполне определенным и задается уравнением Кирхгофа. Между тем для $\Delta G = f(T)$ вследствие неопределенности константы интегрирования B (или I') можно бы представить бесчисленное семейство кривых (пунктирные линии). На самом же деле существует лишь одна ΔG — кривая (сплошная линия на рис. 37), ход которой описывается уравнением (IX.21) или (IX.23) при вполне определенном значении константы интегрирования B или I' и которая при $T = 0 \text{ K}$ горизонтальна.

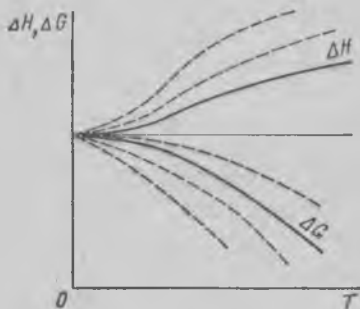


Рис. 37. Зависимость ΔH и ΔG процесса от температуры, подчиняющаяся тепловой теореме Нернста

Таким образом, желательно было бы найти дополнительное условие, не связанное с первым и вторым законами термодинамики, которое дает возможность вычислить значение константы интегрирования B , а далее константу равновесия, зная лишь коэффициенты $a_0, a_1, a_2 \dots$ в уравнениях теплоемкости веществ и тепловой эффект реакции при какой-либо температуре. Критерий для выбора действительной ΔG -кривой на основании использования одних только термических данных найден В. Нернстом (1906).

* Основными экспериментальными методами определения K_p (или K_c) являются: 1) метод, основанный на прямом измерении равновесия в данной реакции (определение состава реакционной смеси при достижении равновесия в данных условиях); 2) динамические методы, основанные на «закалке» потока равновесной смеси газов; 3) метод, основанный на измерении электродвижущей силы обратимого гальванического элемента, в котором изотермически осуществляется данная реакция.

Из уравнения Гиббса — Гельмгольца следует, что при $T = 0 \text{ К}$ $\Delta G = \Delta H$, т. е. ΔG - и ΔH -кривые сходятся в одной точке. Опыт показывает, что не только при абсолютном нуле, но и вообще при очень низких температурах эти две кривые для многих реакций, в которых участвуют только твердые вещества, асимптотически сближаются и идут почти горизонтально; это говорит о том, что при очень низких температурах свойства твердых тел мало зависят от температуры. В. Нернст высказал утверждение, что *в конденсированных системах вблизи абсолютного нуля ΔG - и ΔH -кривые имеют общую касательную, параллельную оси температур (тепловая теорема Нернста)* *. Математически это означает, что пределы производных теплового эффекта и изобарного потенциала по температуре равны нулю, т. е.

$$\lim \left| \frac{d \Delta G}{dT} \right|_{T \rightarrow 0} = \lim \left| \frac{d \Delta H}{dT} \right|_{T \rightarrow 0} = 0. \quad (\text{IX.24})$$

Это и есть дополнительное условие для отыскания действительной кривой $\Delta G = f(T)$ из общего семейства кривых — это та кривая, касательная к которой при $T = 0 \text{ К}$ горизонтальна.

Использование тепловой теоремы применительно к конденсированным системам дает следующие результаты. Дифференцируем уравнение (V.8) по температуре:

$$\frac{d \Delta H}{dT} = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2.$$

При $T = 0$

$$\left| \frac{d \Delta H}{dT} \right|_{T=0} = 0$$

и, следовательно,

$$\left| \frac{d \Delta H}{dT} \right|_{T=0} = \Delta a_0 = 0,$$

т. е. одним из результатов является равенство нулю коэффициента Δa_0 . Далее, учитывая, что $\Delta a_0 = 0$, из уравнения (IX.21) получаем уравнение:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0 - \frac{\Delta a_1}{2} T^2 - \frac{\Delta a_2}{6} T^3 + BT.$$

Дифференцируем это уравнение по температуре:

$$\frac{d \Delta G^\circ}{dT} = -\Delta a_1 T - \frac{\Delta a_2}{2} T^2 + B.$$

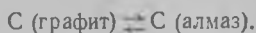
При $T = 0$ $\frac{d \Delta G^\circ}{dT} = 0$, и каждое слагаемое с множителем T будет равно нулю, отсюда

$$\frac{d \Delta G^\circ}{dT} = B = 0.$$

* Тепловая теорема Нернста была исторически первой формулировкой третьего закона термодинамики.

Итак, для конденсированных систем неопределенность в выборе $\Delta G = f(T)$ устраняется, так как константа интегрирования в уравнениях (IX.20) и (IX.21) равна нулю.

Число реакций в твердых фазах невелико. Наиболее изучены полиморфные превращения веществ, например, превращение



Большинство реакций, имеющих технологическое значение, являются газовыми. Для газовых реакций константа I в уравнениях (IX.20) и (IX.21) не равна нулю. Нернст показал, что

$$I = \sum (n_j)_{\text{нач}} - \sum (n_j)_{\text{кон}},$$

т. е. I равна разности сумм истинных химических констант j для исходных веществ и продуктов реакции. Для важнейших веществ константы j имеются в справочниках. Если же данные об истинных химических константах отсутствуют, для расчета ΔG° и K_p используются методы, которые рассматриваются в § 12, 13 этой главы.

§ 12. Расчет химического равновесия с помощью стандартных термодинамических величин. В настоящее время известны стандартные теплоты образования ΔH_f° и энтропии S_{298}° более 7500 простых веществ и соединений. С помощью этих табличных данных можно вычислить термодинамические параметры (ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔG_{298}°) многих десятков тысяч реакций, в том числе предполагаемых и не изученных экспериментально. В методе расчета, основанном на использовании стандартных термодинамических величин, используются два исходных уравнения (VII.22) и (IX.9):

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad \text{и} \quad \ln K_p = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}.$$

Если нет никаких предварительных сведений о положении равновесия при интересующей нас температуре, расчет ΔG и K_p полезно производить в две стадии. В первой стадии вычисляют по уравнению (VII.22) изменение изобарного потенциала при $T = 298,15 \text{ K}$ и для стандартных условий.

Для расчета ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакции применяют уже известные соотношения:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum (n \Delta H_f^\circ)_{\text{кон}} - \sum (n \Delta H_f^\circ)_{\text{нач}};$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum (n S_{298}^\circ)_{\text{кон}} - \sum (n S_{298}^\circ)_{\text{нач}}.$$

По величине и знаку ΔG_{298}° судят о возможности получения желаемых веществ из взятых исходных в стандартных условиях.

Не следует думать, что реакция неосуществима вообще, если по расчету получится сравнительно небольшая положительная величина ΔG_{298}° . Реакция невозможна только в стандартных условиях, но, вероятно, может протекать при иных температурах, иных давлениях или при других концентрациях исходных веществ, при непрерывном удалении продуктов из зоны реакции. Точный расчет (вторая стадия)

покажет, при каком сочетании указанных факторов величина ΔG станет отрицательной и как она должна быть изменена дальше, чтобы выход продуктов реакции сделался достаточно большим. В качестве ориентировочного критерия, определяющего целесообразность второго этапа расчетов, рекомендуется величина $\Delta G_{298} \approx 418$ кДж/моль (+ 10 ккал/моль) (табл. 6).

Таблица 6

Использование величины ΔG_{298}^* как критерия осуществимости реакции

$\Delta G_{298}^* < 0$	Реакция возможна и протекает самопроизвольно не только при стандартных, но и при других условиях
$\Delta G_{298}^* = 0 \div 418$ кДж/моль	Возможность осуществления реакции сомнительна; необходимо произвести расчет с целью определения условий, при которых $\Delta G < 0$
$\Delta G_{298}^* > 418$ кДж/моль	Реакция не осуществима в стандартных и других практически удобных условиях; возможно, будет протекать при необычных давлениях и температурах

На второй стадии расчета переходят от значения ΔG_{298}^* к значению ΔG_T^* при температуре, отличной от температуры 298,15 К; далее определяют константу равновесия, состав равновесной смеси и выход продуктов реакции.

Для перехода от ΔG_{298}^* к ΔG_T^* необходимо пересчитать ΔH_{298}^* на ΔH_T^* и ΔS_{298}^* на ΔS_T^* для заданной температуры. Для этого используют уравнение Кирхгофа:

$$\Delta H_T^* = \Delta H_{298}^* + \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

и уравнение

$$S_T^* = S_{298}^* + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT,$$

из которого находят изменение энтропии реакции

$$\Delta S_T^* = \Delta S_{298}^* + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT.$$

Если выражения для ΔH_T^* и ΔS_T^* подставить в уравнение (VII.22), то окончательное уравнение для расчета ΔG_T^* получается следующим:

$$\Delta G_T^* = \Delta H_{298}^* - T \Delta S_{298}^* + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (\text{IX.25})$$

или

$$\Delta G_T^* = \Delta H_{298}^* - T \Delta S_{298}^* - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta c_p dT. \quad (\text{IX.26})$$

Используя (IX.9), находят значение K_p для заданной температуры.

Аналогично для реакций, протекающих при $v = \text{const}$,

$$\Delta G_T^* = \Delta U_{298}^* - T \Delta S_{298}^* + \int_{298}^T \Delta c_v dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

и

$$\ln K_e = - \frac{\Delta F_T^*}{RT}.$$

Если пренебречь влиянием изменения теплоемкости на величину ΔG_T^* , т. е. если допустить, что $\Delta c_p = 0$, то решение уравнения (IX.25) будет грубо приближенным и даст:

$$\Delta G_T^* = \Delta H_{298}^* - T \Delta S_{298}^*. \quad (\text{IX.27})$$

Данное приближенное решение (так называемое *первое приближение Улиха*) необходимо для быстрой оценки возможности реакции при интересующей нас температуре T и положения равновесия.

Когда не требуется особой точности в определении положения равновесия, можно Δc_p принять не равной нулю, но постоянной (в *второе приближение Улиха*). Интегрируя уравнение (IX.25) при условии $\Delta c_p = \text{const}$, получим:

$$\Delta G_T^* = \Delta H_{298}^* - T \Delta S_{298}^* + \Delta c_p \left[(T - 298) - T \ln \frac{T}{298} \right]$$

или

$$\Delta G_T^* = \Delta H_{298}^* - T \Delta S_{298}^* - \Delta c_p T \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right). \quad (\text{IX.28})$$

Уравнение (IX.28) более удобно, так как величины функции $f(T)$, заключенной в скобках, т. е. $M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$, содержатся в справочниках.

При выполнении *точного* расчета в (IX.26) подставляется зависимость $\Delta c_p = f(T)$. Пусть она выражена уравнением типа:

$$\Delta c_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \dots + \Delta a_n T^n.$$

Проведем первое интегрирование уравнения (IX.26):

$$\Delta G_T^* = \Delta H_{298}^* - T \Delta S_{298}^* - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \left[\Delta a_0 T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 + \right. \\ \left. + \frac{\Delta a_2}{3} T^3 + \dots + \frac{\Delta a_n}{n+1} T^{n+1} \right].$$

Проведя второе интегрирование и собрав все члены с общими множителями $\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2$, будем иметь:

$$\Delta G_T^* = \Delta H_{298}^* - T \Delta S_{298}^* - T \left[\Delta a_0 \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) + \right. \\ \left. + \frac{\Delta a_1}{2} \left(T - 2 \cdot 298 + \frac{298^2}{T} \right) + \frac{\Delta a_2}{2 \cdot 3} \left(T^2 - 3 \cdot 298^2 + \frac{2 \cdot 298^3}{T} \right) + \right. \\ \left. + \dots + \frac{\Delta a_n}{n+1} \left(\frac{T^n}{n} - \frac{n+1}{n} 298^n + \frac{298^{n+1}}{T} \right) \right] \quad (\text{IX.29})$$

или

$$\Delta G_T^* = \Delta H_{298}^* - T \Delta S_{298}^* - T (\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \dots + \Delta a_n M_n), \quad (\text{IX.30})$$

где

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1; \quad M_1 = \left(\frac{T}{2} - 298 + \frac{298}{2T} \right);$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n} \quad (\text{при } n \neq 0).$$

Коэффициенты $M_0, M_1, M_2, \dots, M_n$ рассчитаны для разных температур, их значения можно найти в справочнике.

Если уравнения теплоемкости задаются уравнением (IV.22): $\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT - \Delta c'T^{-2}$, то

$$\Delta G_T^* = \Delta H_{298}^* - T \Delta S_{298}^* - T (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c' M_{-2}), \quad (\text{IX.31})$$

где M_1 и M_{-2} вычисляются так же, как в (IX.30). Вычисления ΔG_T^* по (IX.30) или (IX.31) облегчены тем, что все операции сводятся к умножению и сложению. Описанный метод расчета называется *методом Темкина—Шварцмана* (1947).

§ 13. Приведенный изобарный потенциал. Для чистых кристаллических веществ стандартная энтропия $S_T^* = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$. В интервале температур от 0 К до T изменение энтальпии равно: $H_T^* - H_0^* = \int_0^T c_p dT$. Комбинируя эти выражения с соотношением $G^* = H^* - TS^*$, получим:

$$\frac{G_T^* - H_0^*}{T} = \frac{H_T^* - H_0^*}{T} - S_T^* = - \int_0^T \frac{c_p}{T} dT + \frac{1}{T} \int_0^T c_p dT. \quad (\text{XI.32})$$

Величина, определяемая согласно (IX.32), называется *приведенным изобарным потенциалом* вещества, или *функцией энергии Гиббса* (часто обозначается буквой Φ). В данном случае она отнесена к 0 К.

Для твердых тел, подчиняющихся третьему закону термодинамики, приведенный изобарный потенциал находится по зависимости $c_p = f(T)$. Для газов расчет ведется по суммам по состояниям, которые, в свою очередь, вычисляются на основе спектроскопических данных об энергетических уровнях молекул.

Функцию (IX.32) можно относить также к температуре 298 К:

$$\frac{G_T^* - H_{298}^*}{T} = \frac{H_T^* - H_{298}^*}{T} - S_T^* = - \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT + \frac{1}{T} \int_{298}^T c_p dT. \quad (\text{IX.33})$$

Приведенный изобарный потенциал, подобно изобарно-изотермическому потенциалу $G = H - TS$, является функцией состояния.

Поэтому его изменение для какой-либо реакции равно:

$$-\Delta \left(\frac{G_T^* - H_{298}^*}{T} \right) = -\frac{\Delta G_T^*}{T} + \frac{\Delta H_{298}^*}{T}. \quad (IX.34)$$

Отсюда

$$\Delta G_T^* = T \Delta \left(\frac{G_T^* - H_{298}^*}{T} \right) + \Delta H_{298}^* \quad (IX.35)$$

и

$$-R \ln K_p = \Delta \left(\frac{G_T^* - H_{298}^*}{T} \right) + \frac{\Delta H_{298}^*}{T}. \quad (IX.36)$$

По этим уравнениям подсчитываются ΔG_T^* и K_p реакции. Расчет полезен в тех случаях, когда стандартные энтальпии образования веществ определены с большими погрешностями или являются оценочными величинами, а также когда отсутствуют данные для других методов расчета. Значения приведенных изобарных потенциалов веществ при стандартных условиях табулированы.

Величина ΔH_0^* — стандартный тепловой эффект реакции при 0 К — находится из соотношения:

$$\Delta H_0^* = \Delta H_T^* - \Delta (H_T - H_0). \quad (IX.37)$$

При этом значения $(H_T - H_0)$ берутся из справочников.

Пример. Определить стандартный изобарный потенциал реакции $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$.

Решение. Из кн. «Краткий справочник физико-химических величин», под ред. А. А. Равдель, К. П. Мищенко, находим для $T = 298$ К:

	$H_2O(g)$	$H_2(g)$	$1/2O_2(g)$
$-\frac{G_T^* - H_0^*}{T}$, Дж/(моль · град)	155,507	102,182	$1/2 \cdot 175,929$
$H_{298}^* - H_0^*$, кДж/моль	9,908	8,447	$1/2 \cdot 8,682$

Вычисляем

$$-\Delta \left(\frac{G_T^* - H_0^*}{T} \right) = 155,507 - (102,182 + 1/2 \cdot 175,929) = -34,640 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta (H_T^* - H_0^*) = -2,880 \text{ кДж/моль};$$

Так как $\Delta H_{298}^* = -241,84$ кДж/моль, то

$$\Delta H_0^* = -241,84 - (-2,880) = -238,960 \text{ кДж/моль}.$$

По уравнению (IX.35) $\Delta G^* = 298 \cdot 34,640 \cdot 10^{-3} - 238,960 = -228,6$ кДж/моль.

§ 14. Термодинамика равновесий в реальных газовых системах. Летучесть и активность. Чтобы проинтегрировать какое-либо выражение для термодинамических функций, например: $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = v$ или $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$, необходимо знать уравнение состояния тела. Зависимость термодинамических функций от температуры или давления получается наиболее простой для идеального газа, уравнение состояния которого $pv = RT$. Так, интегрирование $(dG/dp)_T = v$, рассмотренное

в § 9 гл. VII, дает для чистого идеального газа уравнение (VII.47): $G = G^\circ + RT \ln p$.

Для чистого реального газа, состояние которого описывается уравнением Бертло *:

$$v = \frac{RT}{p} \left[1 + \frac{9}{128} \frac{p T_{кр}}{p_{кр} T} \left(1 - 6 \frac{T_{кр}^2}{T^2} \right) \right]. \quad (\text{IX.38})$$

В результате интегрирования получается более сложное уравнение зависимости потенциала от давления:

$$G = G^\circ + RT \ln p + \frac{9}{64} R \frac{T_{кр}}{p_{кр}} \left(\frac{1}{2} p - \frac{1}{2} - 3 \frac{T_{кр}^2}{T^2} p + 3 \frac{T_{кр}^2}{T^2} \right) \quad (\text{IX.39})$$

(при интегрировании принято $p^\circ = p_{\text{станд}} = 1$ атм).

Расчеты по уравнениям типа (IX.39) весьма затруднительны, к тому же точность расчетов ограничена точностью входящих в них эмпирических констант.

Чтобы сохранить простоту уравнений термодинамики идеальных газов и в то же время сделать эти уравнения пригодными для реальных газов, Дж. Льюис (1901) предложил заменить давление p на величину f , называемую *термодинамической летучестью* (или *фугитивностью*). Этим формальным приемом все трудности, связанные с учетом отклонения газов от идеального поведения, переносятся на вычисление летучести.

Летучесть определяется как некоторая функция давления и температуры, а для компонентов смеси газов — также и от состава смеси. Она выражается в единицах давления. Поэтому можно говорить, что летучесть представляет собой давление, формально исправленное так, что при данной температуре и данном объеме реальный газ приобретает свойства идеального газа.

При каждой температуре летучесть газа должна иметь определенное абсолютное значение, пропорциональное фактическому давлению, т. е. $f = \gamma p$. Коэффициент пропорциональности называется *коэффициентом летучести*, или *коэффициентом активности*. Летучесть сильно отличается от давления, если реальный газ находится при низкой температуре и имеет высокое давление. Например, при $T = 273$ К и $p = 121,3 \cdot 10^6$ Па (1200 атм) летучесть окиси углерода равна $269,178 \cdot 10^6$ Па (2663 атм), т. е. $\gamma = 2,22$. По мере уменьшения давления величины p и f сближаются и при давлении, как угодно мало отличающемся от нуля, они совпадают, т. е. $\lim (f/p)_{p \rightarrow 0} = 1$ и, следовательно, $\gamma = 1$. По методу Льюиса замена давления на летучесть производится в уравнениях (VII.47) и (VII.53). Иначе говоря, постулируется, что при $T = \text{const}$

$$G = G^\circ + RT \ln f \quad (\text{IX.40})$$

для 1 моль чистого газа и

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i \quad (\text{IX.41})$$

для 1 моль газа i в смеси.

* Уравнение Бертло дает удовлетворительное совпадение с опытом для давлений до 100—150 атм. Оно часто используется в термодинамических исследованиях. В уравнении $T_{кр}$ и $p_{кр}$ — критические температура и давление.

Так как уравнение (VII.53) является исходным при выводе уравнений (IX.2), (IX.16), (IX.7), то последние для реальных газов приобретают следующий вид:

$$K_f = \frac{f_R^r f_G^g}{f_B^b f_D^d} = \frac{p_R^r p_G^g}{p_B^b p_D^d} \frac{\gamma_R^r \gamma_G^g}{\gamma_B^b \gamma_D^d}; \quad (\text{IX.42})$$

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad (\text{IX.43})$$

$$-\Delta G = RT \left(\ln K_f - \ln \frac{f_R^r f_G^g}{f_B^b f_D^d} \right). \quad (\text{IX.44})$$

Константа K_f называется *термодинамической константой равновесия*. Константа K_f не зависит от давления, этим она отличается от величины K_p для той же равновесной смеси реальных газов (K_p равна K_f лишь при малых давлениях, когда реальная газовая смесь приближается к идеальному состоянию).

Применение летучести для расчета термодинамических свойств газов возможно после отнесения ее к определенному стандартному состоянию. Это требование аналогично тому, которое возникло ранее в связи с определением значения G_2 по уравнению:

$$G_2 = G_1 + RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(см. гл. VII, § 9).

Летучесть реальных газов при понижении давления изменяется так, что $\lim \left(\frac{f}{p} \right)_{p \rightarrow 0} = 1$, следовательно, $f = 0$ при $p = 0$. Состояние, в котором $p = 0$, можно было бы выбрать в качестве стандартного. Но тогда изобарный потенциал газа будет равен $-\infty$, в чем можно убедиться, подставив в уравнение (IX.40) величину $f = f^\circ = 0$. Поэтому в качестве стандартного принимается такое гипотетическое состояние, в котором при заданной температуре газ имеет давление $p = 1$ атм (или $p_i = 1$ атм для каждого компонента i в случае смеси газов) и ведет себя как идеальный. Но для идеального газа летучесть равна его давлению. Следовательно, в выбранном стандартном состоянии $f^\circ = 1$. Соответственно, константа G° в (IX.40) есть изобарный потенциал реального газа при $f^\circ = 1$, а μ_i° в (IX.41) — химический потенциал компонента в смеси реальных газов, когда его летучесть равна единице. При выборе другого стандартного состояния G° и μ° , а также константа равновесия K_f принимают иное значение. Эта особенность, присущая методу Льюиса, должна учитываться при расчетах термодинамических свойств реальных газов и констант химического равновесия.

Иногда, особенно при рассмотрении равновесий с участием конденсированных фаз, вместо летучести используется *термодинамическая активность* a , величина, равная отношению $a = f/f^\circ$ летучести f в данном состоянии к летучести f° в стандартном состоянии при одной и той же температуре. В этом случае

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (\text{IX.45})$$

где μ_i^* — химический потенциал газа i , имеющего активность, равную единице. Согласно определению активность пропорциональна летучести и ее значение зависит от произвольного выбора коэффициента пропорциональности f° , иначе говоря, от выбора стандартного состояния. Для газообразных систем выгоднее принимать в качестве стандартного состояния с активностью, равной единице, состояние с летучестью, равной единице. При таком выборе $a = f$ (так как $f^\circ = 1$) и константа μ° в уравнении (IX.41) становится идентичной с μ^* в уравнении (IX.45), так что

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (\text{IX.46})$$

§ 15. Расчет летучести. Уравнения (IX.40) и (IX.41) являются основными для вычисления летучести или коэффициента летучести газа. Один из методов расчета состоит в следующем. Уравнение (IX.40) дифференцируется по давлению (при $T = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T.$$

После замены левой части ее значением имеем:

$$\frac{v}{RT} = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T$$

или

$$RT \, d \ln f = v \, dp, \quad (\text{IX.47})$$

где v — мольный объем реального газа при температуре T и давлении p . Величина $(RT/p)_{\text{ид}}$ для идеального газа отличается от величины $v = \frac{RT}{p}$ для реального газа. Обозначим разницу буквой α :

$$\alpha = \left(\frac{RT}{p} \right)_{\text{ид}} - v.$$

Тогда (IX.47) может быть преобразовано так:

$$d \ln f = d \ln p - \frac{\alpha}{RT} dp; \quad d \ln \frac{f}{p} = - \frac{\alpha}{RT} dp.$$

Если это уравнение проинтегрировать между $p = 0$ и данным давлением p (при $T = \text{const}$), то получим

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha \, dp. \quad (\text{IX.48})$$

Таким образом, чтобы вычислить летучесть f при давлении p и температуре T , надо построить кривую зависимости α от p и найти площадь под кривой между давлением от 0 до p . Это будет величина $\int_0^p \alpha \, dp$. Значения α при разных p находятся из экспериментально измеренных мольных объемов газа.

Для решения многих технических задач можно использовать приближенное соотношение:

$$f = p^2/p_{\text{ид}}, \quad (\text{IX.49})$$

где $p_{ид}$ — гипотетическое давление идеального газа, занимающего объем v одного моля реального газа, т. е. $p_{ид} = \frac{RT}{v}$. Объем v при давлении p и температуре T должен быть известен или рассчитан из уравнения состояния данного реального газа. Соотношение (IX.49) дает достаточно точные значения f в той области умеренных давлений, где наблюдается линейная зависимость pv от p при $T = \text{const}$:

$$pv = RT - Ap$$

(A — постоянная и примерно равная α в данной области давлений).

Графический метод определения летучести чистого газа может использоваться для определения парциальной летучести f_i какого-либо компонента в газовом растворе. Для решения уравнения

$$\ln \frac{f_i^*}{f_i} = \frac{1}{RT} \ln \int_{p^*}^{p^*} \bar{v}_i dp$$

по-прежнему постулируется, что $f_i \rightarrow p_i$ при $p \rightarrow 0$, т. е.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i}{p_i} = 1.$$

Должна быть известна также зависимость парциального объема компонента \bar{v}_i от общего давления.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. РАСТВОРЫ

Г Л А В А X ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ. АГРЕГАТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

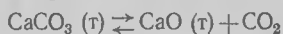
§ 1. Фазовые равновесия в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса. Гетерогенными фазовыми равновесиями называются равновесия, устанавливающиеся в физических процессах перехода веществ из одной фазы (простой или смешанной) в другие фазы (простые или смешанные). Такие равновесия наблюдаются при кипении жидкости под постоянным давлением (жидкость \rightleftharpoons пар), плавлении кристаллов (твердое \rightleftharpoons жидкость), при выделении кристаллов из насыщенного раствора соли (жидкость—твердое—пар) и т. д. Термодинамическое равновесие в гетерогенных системах характеризуется сколь угодно длительным сосуществованием нескольких фаз в условиях постоянства давления и температуры; при этом концентрации веществ в каждой фазе и парциальные давления не изменяются, т. е. $\sum \mu_i dn_i = 0$, и как показано в гл. VII, § 8, химический потенциал любого компонента i во всех фазах $\alpha, \beta, \gamma \dots$ одинаков, т. е. $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots$. В целом многофазная гетерогенная система в состоянии истинного равновесия имеет минимальное абсолютное значение изобарного потенциала.

В некоторых случаях (переохлажденная жидкость \rightleftharpoons пар, пересыщенный раствор \rightleftharpoons пар и др.) имеются все внешние признаки равновесия фаз, но изобарный потенциал системы не имеет минимального абсолютного значения и поэтому способен уменьшаться далее. Равновесия в таких системах называются *метастабильными*. Например, вода, охлажденная ниже 0°C , может сохраняться жидкой неопределенно долгое время, причем давление пара воды при $T = \text{const}$ будет постоянным. Но как только внести в переохлажденную воду малейший кристаллик льда («затравку»), то начинается быстрая кристаллизация, температура поднимается до 0°C и через некоторое время устанавливается новое постоянное давление пара. Переход в состояние истинного равновесия сопровождается понижением изобарного потенциала. Система, которая сама по себе устойчива и становится неустойчивой только при соприкосновении с определенной фазой, называется *метастабильной*. Метастабильные равновесия возможны только в области определенных температур и давлений (*метастабильная об-*

ласть). В то время как состояние истинного фазового равновесия в любое время может быть достигнуто с двух противоположных сторон, метастабильные равновесия первоначально устанавливаются только с одной стороны. Переход от метастабильного к истинному равновесию совершается скачком.

При перемене внешних условий истинное равновесие нарушается, изменяются концентрации веществ, исчезают старые и появляются новые фазы. Изменения происходят до тех пор, пока не установится новое равновесное состояние. Предсказание возможности изменения числа фаз в системе в зависимости от числа компонентов и от изменения внешних условий устанавливается *правилом фаз* (закон равновесия фаз), выведенным Гиббсом (1876) термодинамическим путем: *в равновесной многофазной системе число степеней свободы равно числу компонентов системы плюс два минус число фаз, если на систему из внешних термодинамических факторов влияют только давление и температура.*

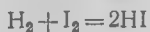
В учении о фазовых равновесиях *компонентами* называются химически однородные вещества, являющиеся независимыми составляющими веществами системы. Это значит, что в качестве компонентов выбираются те вещества, наименьшее число которых достаточно для образования как всей системы, так и любой ее фазы; таким образом, выбранным числом компонентов должен однозначно определяться равновесный состав каждой фазы при любых условиях существования системы. При определении числа компонентов следует руководствоваться следующими положениями. Для систем, в которых не происходит химической реакции, число компонентов равно числу составляющих веществ. Для большинства систем, в которых происходят химические реакции, число компонентов равно числу составляющих веществ минус число реакций между ними. Например, для образования равновесной системы из трех составляющих веществ CaO (т), CaCO_3 (т), CO_2 (г) и для определения состава фаз достаточно взять два любых вещества, так как третье получается посредством реакции



Концентрация CO_2 в газовой фазе определяется уравнением равновесия $K_p = P_{\text{CO}_2}$. Следовательно, число компонентов равно двум.

Из этого примера видно также, что число компонентов равняется числу составляющих веществ минус число уравнений, связывающих их концентрации при равновесии. Рассмотрим с данной точки зрения следующие особые случаи.

1. Гомогенная система, в которой концентрации веществ точно соответствуют стехиометрии реакции, происходящей между веществами. Такова система $\text{H}_2(\text{г}) - \text{I}_2(\text{г}) - \text{HI}(\text{г})$, в которой идет реакция



Так как задано, что при равновесии $C_{\text{H}_2} = C_{\text{I}_2}$ и $\frac{C_{\text{HI}}}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}} = K_c$, то число компонентов равно $3 - 2 = 1$. Действительно, эту систему можно

получить только из HI, который, распадаясь, будет давать смесь с одинаковой концентрацией H_2 и I_2 , так что при равновесии будут удовлетворены оба уравнения, связывающие концентрации веществ.

2. Гетерогенная двухфазная система, в которой концентрации веществ в одной фазе равны, а вещества реагируют друг с другом. Например, для системы $NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(тв)$ число компонентов равно единице, так как при равновесии концентрации веществ в газовой фазе связаны двумя уравнениями $C_{NH_3} = C_{HCl}$ и $C_{NH_3}C_{HCl} = K_c$ (хлористого аммония в газовой фазе нет, так как, возгоняясь, он полностью разлагается на HCl и NH_3).

3. Гетерогенная двухкомпонентная система жидкий раствор — пар, в которой состав раствора и пара одинаков (так называемая азеотропная смесь, см. стр. 000). В данной системе нет химического взаимодействия между веществами, однако вследствие того что концентрации веществ в равновесных фазах связаны одним уравнением $(C_i)_{пар} = (C_i)_{ж}$, система ведет себя как однокомпонентная.

Фазой называется гомогенная часть системы с определенными химическими и физическими свойствами; фаза отделена от других частей (фаз) ограничивающими поверхностями. Например, насыщенный раствор соли состоит из трех фаз: пара растворителя, раствора и кристаллов соли. В системе может быть несколько твердых фаз. Так, если раствор насыщен в отношении двух разных веществ, то кристаллы одного вещества образуют одну твердую фазу, а кристаллы другого — вторую твердую фазу.

Числом степеней свободы, или *вариантностью* системы, называется число тех переменных (температура, давление, концентрации компонентов), которые можно изменять произвольно без изменения числа фаз, или, другими словами, вариантность — это число переменных, которые должны быть произвольно фиксированы с целью полного определения состояния системы. Например, однокомпонентная система, состоящая из воды и пара (т. е. из двух фаз), имеет одну степень свободы $C = 1 - 2 + 2 = 1$, поэтому при произвольном изменении температуры давление насыщенного пара воды изменяется однозначно (каждой температуре отвечает определенное давление пара, и наоборот). Однокомпонентная система, состоящая только из пара, имеет две степени свободы. Следовательно, могут меняться произвольно и давление, и температура пара; объем пара будет определенным, если одновременно указаны температура и давление.

Классификация систем с точки зрения правила фаз. По числу компонентов различают системы: однокомпонентные; двухкомпонентные, или двойные; трехкомпонентные, или тройные и др.; по числу фаз — одно-, двух-, трехфазные и т. д.

По числу степеней свободы различают системы: без степеней свободы ($C = 0$), или безвариантные (нонвариантные, инвариантные); с одной степенью свободы, или одновариантные (моновариантные); с двумя степенями свободы, или двухвариантные (бивариантные) и т. д.

Вывод правила фаз. Выведем правило фаз, пользуясь известным алгебраическим условием: в системе уравнений число независимых переменных равно разности общего числа переменных и числа связывающих их уравнений. Будем отождествлять число независимых переменных с числом степеней свободы, а общее число переменных — с числом тех переменных, которые определяют состав и термодинамическое состояние всех фаз.

Пусть система состоит из K компонентов и Φ фаз, находящихся в устойчивом равновесии. Состояние каждой фазы определяется температурой, давлением и составом. При равновесии температура и давление всех фаз одинаковы. Что касается состава фаз, то следует учесть, что в общем случае в каждую фазу входят все K компонентов. Состав же каждой фазы определяется концентрациями не всех K компонентов, а только $(K - 1)$ компонентов. Это вытекает из того, что сумма мольных долей всех компонентов равна единице.

Число независимых концентраций для всех Φ фаз равно $\Phi (K - 1)$. Если учесть температуру и давление, то общее число переменных будет равно $\Phi (K - 1) + 2$.

Число уравнений, связывающих переменные, определяется из условий равновесия в гетерогенных системах, а именно: из равенства химических потенциалов любого компонента в каждой из сосуществующих фаз. Запишем эти условия:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2; & \mu_1^1 &= \mu_1^3; & \dots & \mu_1^1 &= \mu_1^\Phi \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2; & \mu_2^1 &= \mu_2^3; & \dots & \mu_2^1 &= \mu_2^\Phi \\ \mu_3^1 &= \mu_3^2; & \mu_3^1 &= \mu_3^3; & \dots & \mu_3^1 &= \mu_3^\Phi \quad \text{и т. д.} \end{aligned}$$

(индексы сверху обозначают нумерацию фаз, внизу — компонентов). Очевидно, для каждого компонента имеется $\Phi - 1$ уравнений, а для всех K компонентов $K (\Phi - 1)$ уравнений. Разность между общим числом переменных и числом связывающих их уравнений равна числу степеней свободы:

$$C = \Phi (K - 1) + 2 - K (\Phi - 1);$$

$$C = K + 2 - \Phi. \quad (X.1)$$

§ 2. Давление пара твердых и жидких тел. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Равновесие чистого вещества со своим насыщенным паром — простейший тип гетерогенного равновесия с участием газовой фазы. Графически это равновесие изображается кривой зависимости давления насыщенного пара от температуры. Давлением насыщенного пара называется равновесное давление, которое создается при $T = \text{const}$ некоторым количеством вещества в закрытом сосуде, не содержащем посторонних газов. Если при разных температурах измерять давление пара над жидким веществом, то результаты измерений дают кривую испарения, или кипения (рис. 38). Кривая снизу ограничена областью метастабильного состояния переохлажденной жидкости, а сверху — критической точкой. Все кривые испарения имеют общую форму, характеризующуюся выпуклостью к оси тем-

ператур, т. е. температурный коэффициент давления пара любого вещества $\frac{dp}{dT}$ всегда положительная величина при любой температуре.

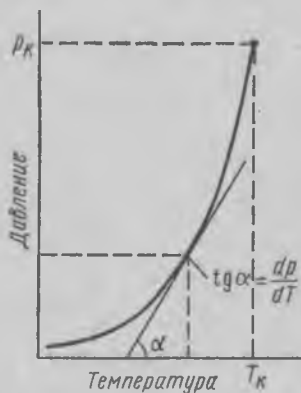
Давления насыщенного пара над твердым веществом при разных температурах образуют *кривую возгонки* (сублимации); ее общая форма сходна с кривой испарения. Верхней границей кривой возгонки является точка плавления. Аналитически равновесия двух фаз в однокомпонентной системе и направление кривых кипения и возгонки определяются термодинамическим *уравнением Клаузиуса—Клапейрона*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(v_2 - v_1)} \quad (X.2)$$

где ΔH — теплота равновесного фазового перехода при температуре T и давлении p ; v_1 и v_2 — мольные объемы сосуществующих фаз (индексом 2 отмечена фаза, устойчивая при более высокой температуре).

Уравнение Клаузиуса—Клапейрона можно вывести следующим путем. Условием равновесия двух фаз чистого вещества при $p, T = \text{const}$ является равенство

Рис. 38. Кривая давления насыщенного пара жидкого или твердого вещества



их мольных изобарно-изотермических потенциалов. Если бесконечно мало изменять давление и температуру, то на бесконечно малую величину dG изменятся изобарные потенциалы фаз 1 и 2. Чтобы обе фазы находились в равновесии в новых условиях (давление $p + dp$, температура $T + dT$), необходимо равенство изменений изобарного потенциала в каждой фазе, т. е.

$$dG_1 = dG_2. \quad (X.3)$$

При переходе вещества из одной фазы в другую (*фазовые переходы* или *превращения агрегатных состояний*) общая масса не меняется, и систему можно рассматривать как закрытую. При $p, T = \text{const}$ равновесие не нарушится, если из одной фазы в другую перейдут dn моль вещества, т. е. и в этом случае справедливо условие (X.3). Так как в результате фазового перехода полезной работы не совершается, можно приравнять друг другу уравнения (VII.8), а именно:

$$dG_1 = v_1 dp - S_1 dT \quad \text{и} \quad dG_2 = v_2 dp - S_2 dT.$$

Находим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta S}{v_2 - v_1}. \quad (X.4)$$

Величина ΔS — изменение энтропии, обусловленное обратимым изотермическим переходом единицы количества вещества, например, 1 моль; из фазы 1 в фазу 2. Следовательно, $\Delta S = \Delta H/T$, где ΔH — мольная теплота фазового перехода при температуре T .

Подстановка $\frac{\Delta H}{T}$ в уравнение (X.4) дает:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(v_2 - v_1)}.$$

Если на кривой испарения выбрать отрезок, значительно удаленный от критической точки, то можно: 1) пренебречь объемом жидкой фазы v_1 , по сравнению с объемом пара v_2 и, следовательно, полагать, что $v_2 - v_1 \approx v_2$; 2) считать, что пар, давление которого p мало, подчиняется уравнению состояния идеального газа, т. е. $v_2 = \frac{RT}{p}$. В этом случае уравнение (X.2) упрощается* и приобретает вид:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}, \quad (\text{X.5})$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ — мольная теплота испарения жидкого вещества.

Уравнение (X.5) также называется *уравнением Клаузиуса—Клапейрона* (1850). Оно применимо и к равновесию, твердая фаза — пар, если $\Delta H_{\text{исп}}$ заменено на $\Delta H_{\text{возг}}$ — теплоту возгонки.

§ 3. Интегрирование уравнения Клаузиуса — Клапейрона. Интегрирование уравнения (X.5) в предположении, что $\Delta H_{\text{исп}}$ (или $\Delta H_{\text{возг}}$) не зависит от температуры, дает:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + \text{const.} \quad (\text{X.6})$$

Постоянная интегрирования имеет простой физический смысл. Если взять $T = T_{\text{кип}}$ и $p = 1$ атм, то $\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = \text{const } R = \Delta S_{\text{исп}}$, где $\Delta S_{\text{исп}}$ — изменение энтропии при образовании 1 моль пара. Таким образом, $\text{const} = \Delta S_{\text{исп}}/R$ и уравнение (X.6) приобретает вид (после перехода к десятичным логарифмам):

$$\lg p = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{2,303RT} + \frac{\Delta S_{\text{исп}}}{2,303R}. \quad (\text{X.7})$$

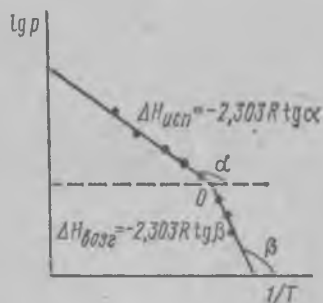


Рис. 39. Зависимость логарифма давления насыщенного пара вещества от обратной температуры (точка O — температура плавления)

Это уравнение широко используется как для описания зависимости давления насыщенного пара от температуры, так и для определения $\Delta H_{\text{исп}}$ и $\Delta S_{\text{исп}}$ из данных по давлению пара. Согласно уравнению (X.6)

график $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ должен быть прямой

линией, наклон которой равен $-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{2,303R}$

(рис. 39). По наклону прямой вычисляется среднее приближенное значение $\Delta H_{\text{исп}}$ для выбранного интервала температур, в пределах которого теплота фазового перехода практически постоянна.

* Вместо четырех переменных ΔH , v_1 , v_2 , p , зависящих от T , остаются только две: ΔH и p .

В большом интервале температур ($50-100^\circ$ и более) теплота испарения не является постоянной. Если зависимость теплосемкости пара и жидкости от температуры известна, например, $c_{\text{пар}} - c_{\text{ж}} = \Delta c_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T$, то

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 \quad (\text{X.8})$$

(ΔH_0 — постоянная интегрирования). Подставляя (X.8) в (X.6) и интегрируя, получаем эмпирическое уравнение:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{\Delta a_0}{R} T - \frac{\Delta a_1}{2R} T^2 + \text{const.} \quad (\text{X.9})$$

Константа интегрирования находится по известным значениям p_1 и p_2 при каких-либо температурах T_1 и T_2 . Уравнение (X.9) может быть использовано для определения положения кривой $p = f(T)$. Для этого задаются температурами и вычисляют отвечающие им давления насыщенного пара.

§ 4. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Диаграмма состояния чистого вещества. Для однокомпонентной системы ($K = 1$) формула (X.1) принимает вид:

$$C = 3 - \Phi. \quad (\text{X.10})$$

Максимальное число степеней свободы в любой системе определяется минимальным числом фаз $\Phi_{\text{min}} = 1$. Поэтому для однокомпонентной системы $C_{\text{max}} = 3 - 1 = 2$, т. е. состояние системы определяется двумя переменными — температурой и давлением. Так как не может быть равновесных систем с отрицательными степенями свободы, то минимальная вариантность системы не может быть меньше нуля, поэтому максимальное число одновременно сосуществующих фаз будет равно трем $\Phi_{\text{max}} = 3 - C_{\text{min}} = 3$.

Когда твердая фаза имеет лишь одну модификацию, тремя фазами, находящимися в равновесии, являются жидкая, твердая и парообразная фазы. В такой простейшей однокомпонентной системе возможны следующие двухфазные равновесия: 1) жидкая фаза — пар; 2) твердая фаза — пар; 3) жидкая фаза — твердая фаза. Каждое из этих равновесий характеризуется определенной кривой $p = f(T)$. Положение равновесных кривых $p = f(T)$ можно определить аналитически по уравнению Клаузиуса—Клапейрона (X.2) или экспериментально. Графическое изображение состояний равновесия фаз при разных температурах и давлениях называется *диаграммой состояния*. Вид одного типа диаграмм состояния представлен на рис. 40. Рассмотрим эту диаграмму.

В однофазном состоянии система биварианта ($C = 3 - 1$), т. е. можно в определенных пределах произвольно изменять температуру и давление без изменения количества фаз. Состояние системы изображается частью плоскости, которая называется *полем фазы*: ниже линии BOC — поле пара, между BOA — поле жидкости, между AOC — поле твердой фазы (рис. 40). При наличии двух фаз система моновариантна ($C = 3 - 2$). Значит, произвольно можно менять один из параметров, другой же должен изменяться в зависимости от первого.

Геометрическим образом комплекса из двух равновесных фаз является кривая $p = f(T)$. Кривые BO и OC — это кривые испарения (кипения) и возгонки; вдоль этих кривых при повышении температуры или внешнего давления совершаются процессы кипения или возгонки, соответственно. (При понижении температуры или внешнего давления вдоль этих кривых происходят обратные процессы конденсации пара, т. е. переход его в жидкую или твердую фазу.)

Точка на кривой OB , соответствующая давлению 1 атм, называется *нормальной температурой кипения*.

Метастабильному равновесию переохлажденной жидкости и пара отвечает кривая OB'' (рис. 40). Как видно, в метастабильной области переохлажденная жидкость при любой температуре обладает большим давлением насыщенного пара и, следовательно, большим изобарным потенциалом по сравнению с твердой фазой. Именно по этой причине она неустойчива по отношению к твердой фазе.

Положение кривой OC определяет условия возгонки чистых веществ. Если давление над твердой фазой больше атмосферного при температуре ниже температуры плавления, то при нагревании в открытом сосуде вещество будет возгоняться; плавление в этом случае возможно только при давлении более высоком, чем атмосферное. Если же давление пара вещества в его точке плавления меньше атмосферного, то при нагревании в открытом сосуде вещество будет плавиться; возгонка в этом случае (рис. 40) происходит только при уменьшенном давлении (в вакууме).

Кроме кривых испарения и возгонки на диаграмме состояния имеется еще кривая плавления OA , соответствующая зависимости температуры плавления от внешнего давления. Вдоль кривой плавления происходит переход твердой фазы в жидкую. Для веществ типа воды, у которых удельный объем твердой фазы больше удельного объема жидкой фазы, температура плавления при повышении давления уменьшается, и кривая плавления имеет направление, указанное на рис. 40. Для большинства других веществ удельный объем твердой фазы меньше удельного объема жидкой фазы, поэтому кривая плавления имеет иное направление: с повышением давления температура плавления растет.

Если в равновесии одновременно находятся три фазы (кристаллы, жидкость, пар), то $C = 0$. Нонвариантное равновесие в однокомпонентной системе может быть при строго определенных величинах температуры и давления насыщенного пара, одинакового для твердой и жидкой фазы; изменение хотя бы одного параметра нарушает равновесие и вызывает исчезновение двух фаз. Геометрическим образом

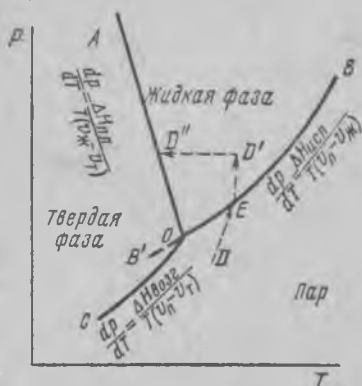


Рис. 40. Диаграмма состояния вещества типа воды ($v_{ж} < v_{т}$)

нонвариантной системы является так называемая *тройная точка* O , в которой сходятся кривые кипения, возгонки и плавления. Тройной точке воды отвечают $t = 0,0100^\circ \text{C}$ и $p = 6,09 \cdot 10^2 \text{ Па}$ (4,579 мм рт. ст.)*. Проследим за фазовыми превращениями вещества по мере повышения внешнего давления и температуры. Это удобно сделать, рассматривая движение так называемой *фигуративной точки*, характеризующей состояние системы (температуру, давление и — для многокомпонентных систем — концентрацию). Пусть в исходном состоянии система паробразна (точка D). Будем изменять температуру и давление так, чтобы фигуративная точка системы двигалась вверх по прямой DE (это можно сделать, так как система имеет две степени свободы). Когда эта точка попадает на кривую OB (точка E), начнется конденсация пара, и система становится двухфазной и моновариантной. В процессе конденсации фигуративной точкой будет точка E , пока не исчезнет последняя порция пара. Далее состояние системы может изменяться по одному из двух направлений. Если увеличивать давление по прямой ED' , сохраняя достигнутую температуру постоянной, то фигуративная точка перейдет в поле жидкости. Здесь число степеней свободы вновь становится равным двум, и чтобы, например, вызвать кристаллизацию жидкости, надо уменьшать температуру по линии $D'D''$; в точке D'' появятся первые кристаллы твердой фазы. Если же повышать давление (температура может изменяться), то фигуративная точка системы будет двигаться от точки E вверх по кривой OB .

§ 5. Полиморфные превращения. Число равновесий в однокомпонентной системе увеличивается, если данное вещество способно существовать в различных кристаллических формах (*модификациях*). Явление *полиморфизма* распространено как среди неорганических, так и органических веществ. Кристаллы полиморфных модификаций вещества отличаются физическими свойствами, поэтому каждая модификация представляет собой отдельную твердую фазу. Согласно (Х.10) две полиморфные модификации могут существовать в равновесии только с паром или с жидкостью, но не обе вместе. Поэтому на диаграмме состояния вещества появляются две новые тройные точки: модификация 1 — модификация 2 — пар и модификация 1 — модификация 2 — жидкость. Кроме того, имеются дополнительные кривые для двухфазных моновариантных равновесий с участием фаз 1 и 2.

На рис. 41 схематически изображена диаграмма состояния серы в той области температур и давлений, где существуют две твердые модификации — ромбическая и моноклинная. Поля существования фаз на рисунке обозначены (S_m — поле моноклинной серы), поэтому легко определить кривые двухфазных равновесий. Здесь O_2B — кривая испарения жидкой серы (ж—п); O_1O_2 — кривая возгонки моноклинной серы (тв. S_m — п); O_2O_3 — кривая плавления моноклинной серы

* Температура 0°C отвечает равновесию между льдом и водой, насыщенным воздухом при давлении $p = 1010,8 \cdot 10^2 \text{ Па}$ (1 атм); при удалении растворенного воздуха и при понижении внешнего давления до 4,579 мм рт. ст. температура повышается на $0,0100^\circ$.

(тв. S_p — ж); кривая возгонки ромбической серы (тв. S_p — п); O_1O_2 — кривая превращения одной модификации в другую (тв. S_m — тв. S_p), представляющая изменение температуры превращения с давлением; O_3A — кривая плавления ромбической модификации (тв. S_p — ж). По сравнению с простой диаграммой (см. рис. 40), кривые O_1O_3 и O_2O_3 на рис. 41 наклонены вправо. Дело в том, что мольный объем моноклинной серы больше мольного объема ромбической серы. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье (см. стр. 143) и уравнением Клаузуса—Клапейрона (Х.2) с увеличением давления температура превращения повышается (кривая O_1O_3). Такая же зависимость наблюдается для температуры плавления моноклинной серы (кривая O_2O_3).

При температуре 151°C и давлении $130,19 \cdot 10^6$ Па (1288 атм) кривые O_1O_3 и O_2O_3 пересекаются. Точка O_3 является тройной точкой, в которой ромбическая и моноклинная сера находятся в невариантном равновесии с жидкой серой. Выше точки O_3 устойчива только ромбическая сера*.

Другими тройными точками являются точки O_1 и O_2 . Точка O_2 отвечает равновесию между ромбической серой, жидкостью и паром, а точка O_1 — между ромбической серой, моноклинной серой и паром. В точке O_1 может совершаться обратимый переход ромбической серы в моноклинную серу или наоборот.

Превращения полиморфных модификаций типа $S_p \rightleftharpoons S_m$ называются *энантиотропными переходами*. При температуре выше точки энантиотропного перехода O_1 устойчива модификация 2 (моноклинная сера), ниже — модификация 1 (ромбическая сера). Причиной энантиотропии является то, что при температурах выше точки превращения модификация 1 метастабильна, давление ее пара и изобарный потенциал выше давления пара и изобарного потенциала модификации 2 (пунктирная линия справа от точки O_1 на рис. 41), поэтому и происходит переход $1 \rightarrow 2$. При температурах ниже точки превращения, наоборот, метастабильная модификация 2 постепенно превращается в модификацию 1. Таким образом, в случае энантиотропии каждая твердая форма об-

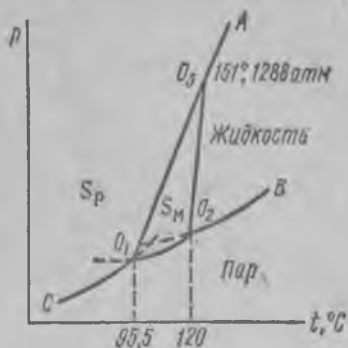


Рис. 41. Диаграмма состояния серы, как пример диаграммы состояния вещества с энантиотропным превращением

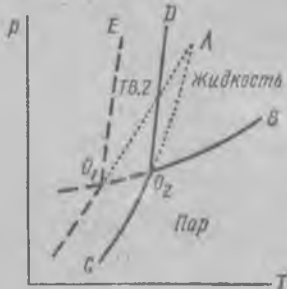


Рис. 42. Расположение кривых двухфазных равновесий на диаграмме состояния вещества с монотропным превращением

* Температура плавления ромбической серы $112,8^\circ\text{C}$ при $p = 1$ атм соответствует ее метастабильному состоянию (на рис. 41 не показана).

ладает определенными пределами устойчивого стабильного существования.

Встречаются, однако, и *монотропные переходы*, при которых превращение совершается только в одном направлении. Следовательно, при монотропии только одна из модификаций устойчива при всех температурах вплоть до температуры плавления, другая же по отношению к первой метастабильна. Можно полагать, что в этом случае температура превращения лежит выше температуры плавления устойчивой модификации 2 и потому недостижима.

На рис. 42 показана часть диаграммы состояния вещества с монотропными модификациями: O_1O_2B — кривая давления пара жидкости; O_2D — кривая плавления стабильной модификации 2; A — недостижимая точка превращения, лежащая выше точек плавления O_1 и O_2 обеих модификаций. Метастабильные моновариантные линии равновесий с участием модификации 1 показаны редким пунктиром. Из рисунка видно, что при одной и той же температуре давление пара неустойчивой модификации 1 выше, чем стабильной.

Примером вещества с монотропным превращением может служить бензофенон, имеющий модификации с $t_{пл.}$ 48 и 26° С. Первая модификация стабильна и ни при каких условиях не переходит во вторую, вторая же с течением времени превращается в первую.

ГЛАВА XI

РАВНОВЕСИЕ КРИСТАЛЛЫ — РАСПЛАВ (РАСТВОР) В ДВУХ И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. Физико-химический анализ — метод экспериментального изучения гетерогенных равновесий и фазовых превращений. В химии используется несколько методов познания природы и свойств вещества. Наиболее употребительный *препаративный метод* состоит в проведении соответствующей реакции, выделении, очистке и химическом анализе исследуемого вещества. По реакциям, в которые вступает вещество, определяются его химические свойства и структура.

Возможности препаративного метода сильно ограничены при исследовании таких многокомпонентных систем, как растворы, сплавы, стекла, шлаки. В подобных системах в зависимости от концентраций компонентов и внешних условий наблюдаются изменения физических и химических свойств. Установить природу этих изменений препаративным способом трудно, так как соединения, образующиеся в результате взаимодействия компонентов и обуславливающие новые качественные свойства системы, часто имеют неопределенный состав. Изучение взаимодействия веществ в многокомпонентных системах без выделения образующихся продуктов проводится *методом физико-химического анализа*. Основы этого метода заложены Д. И. Менделеевым, Ле-Шателье, Г. Тамманом и всесторонне развиты Н. С. Курнаковым (1912—1914). Сущность физико-химического анализа заключается в исследовании функциональной зависимости между численными значениями физических свойств равновесной химической системы

и концентрациями компонентов, определяющими состояние равновесия. При исследовании гомогенных систем используются тепловые, механические, оптические, электрические, магнитные и другие свойства; при изучении гетерогенных систем — давление пара, температура плавления (кристаллизации), температура кипения.

На основании изучения физических свойств равновесной системы строятся *химические диаграммы* * в координатах состав—свойство. По геометрическим особенностям диаграмм, по совокупности линий, поверхностей, объемов и т. д. можно наглядно судить не только о химической природе образующихся веществ, но и о числе, границах устойчивости, условиях совместного существования разных фаз в системе.

Курнаков сформулировал два важных принципа, устанавливающих связь геометрических образов диаграммы с химическим состоянием системы. *Принцип непрерывности* устанавливает, что *при непрерывном изменении давления, температуры, концентраций свойства отдельных фаз системы изменяются также непрерывно. Свойства всей системы в целом изменяются непрерывно лишь до тех пор, пока не изменится число или характер ее фаз.* При появлении новых или исчезновении имеющихся фаз свойства системы в целом меняются скачком. *По принципу соответствия каждой совокупности фаз, находящихся в равновесии в данной системе, отвечает на диаграмме определенный геометрический образ.* Так, в двухкомпонентной системе одной фазе на диаграмме соответствует участок плоскости, кристаллизации твердой фазы — кривая начала кристаллизации, равновесию между тремя фазами — точка пересечения кривых и т. д. Принципы непрерывности и соответствия и правило фаз облегчают анализ гетерогенных равновесий в многокомпонентных системах, для которых химические диаграммы имеют очень сложный вид.

По замечанию Курнакова, «физико-химический анализ вырос из запросов практической металлографии». Его роль как теоретической основы производства новых жароупорных, коррозионноустойчивых и других специальных сталей, авиационных, магнитных, полупроводниковых и других сплавов особенно велика. Большое значение физико-химический анализ имеет для галургии, занимающейся исследованием равновесий в водно-солевых системах, и для технологии силикатных материалов.

§ 2. Термический анализ. Построение диаграммы состав — температура кристаллизации (плавления). Физико-химический анализ вследствие своей наглядности и объективности широко используется для изучения фазовых равновесий в многокомпонентных системах. В данной главе рассматриваются фазовые равновесия в двух- и трехкомпонентных системах с твердыми фазами.

* При изучении гетерогенных равновесий в качестве свойств обычно выбирают термодинамические свойства, не зависящие от массы вещества. В этом случае химическая диаграмма называется *диаграммой состояния системы*.

Для двухкомпонентных систем ($K=2$) правило фаз выражается формулой $C = 4 - \Phi$. Так как $C_{\max} = 4 - 1 = 3$, то диаграмма состояния должна изображаться в пространственной системе координат температура — давление — состав. Но диаграмму состояния можно построить и на плоскости. Для систем с твердыми фазами такое построение целесообразно и удобно, если давление мало влияет на состояние равновесия. Как правило, влияние давления не учитывается, если компоненты не летучи или мало летучи ($p \approx \text{const}$). В этом случае уравнение (X.1) имеет вид:

$$C = K + 1 - \Phi. \quad (\text{XI.1})$$

Для двойной системы:

$$C = 3 - \Phi. \quad (\text{XI.2})$$

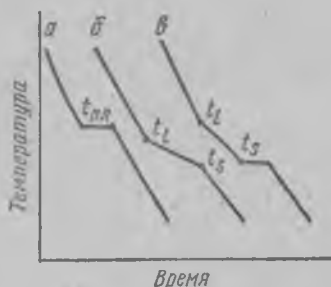


Рис. 43. Типы кривых охлаждения:

a — чистое вещество; *б* — смесь двух изоморфных веществ; *в* — смесь двух неизоморфных веществ

же *диаграммами плавкости*. Сущность этого метода состоит в том, что охлаждают расплавленную смесь двух веществ, измеряя через равные промежутки времени температуру. Далее в координатах время — температура строят кривую охлаждения. Процессы, сопровождающиеся выделением теплоты (кристаллизация, химические реакции, полиморфные превращения и т. д.), отражаются на кривой охлаждения горизонтальными участками с постоянной температурой или участками с замедленной скоростью охлаждения. Некоторые типы кривых охлаждения изображены на рис. 43. Характерные точки на кривых: $t_{\text{пл}}$ — температура плавления (кристаллизации); t_l — температура начала кристаллизации; t_s — температура конца кристаллизации, t_e — температура кристаллизации эвтектики.

Чтобы получить диаграмму состояния, сначала строят кривые охлаждения для ряда смесей с различной известной концентрацией компонентов А и В, а затем и самую диаграмму состояния системы А — В. Для этого на координатную сетку состав — температура наносят все температурные остановки и точки излома на кривых охлаждения, а потом соединяют полученные точки.

§ 3. Система с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Неограниченной растворимостью в твердом состоянии обладают вещества, имеющие близкие значения атомных или ионных радиусов, сходный химический состав и одинаковый тип кристаллической решетки (*изоморфные вещества*). Например, изоморфны хлористый натрий и бромистый натрий. В результате кристаллохимического сходства эти вещества при совместной кристаллизации из раст-

воров или расплавов образуют общую кристаллическую решетку, в которой встречаются как ионы хлора, так и ионы брома. Продукт совместной кристаллизации изоморфных веществ называется *смешанным кристаллом*. Будучи гомогенной фазой, состав которой зависит от состава расплава, смешанный кристалл одновременно является *твердым раствором*.

Для изоморфных смесей диаграмма состояния имеет вид, изображенный на рис. 44. Кривая $B'M'A'$ называется кривой *ликвидуса*. Точка на этой кривой соответствует началу кристаллизации. Выше кривой ликвидуса при любых температурах и концентрациях система будет находиться в жидком состоянии (расплав * компонентов А и В). Кривая $B'NA'$ называется кривой *солидуса*. Точки на этой кривой соответствуют концу кристаллизации. Ниже ее система существует только в виде одной твердой фазы ($\Phi = 1$), и эта фаза представляет собой непрерывный ряд твердых растворов компонентов А и В.

Кривые ликвидуса и солидуса сходятся в точках B' и A' , являющихся температурами плавления компонентов В и А. Между кривыми ликвидуса и солидуса расположено поле $Ж + Т$, в пределах которого система состоит из двух фаз: жидкого расплава и твердой фазы (смешанные кристаллы компонентов А и В). Эта система моновариантна ($C = 3 - 2 = 1$), поэтому любой произвольно выбранной температуре соответствуют вполне определенные составы жидкого расплава и смешанных кристаллов: состав жидкой фазы находят на кривой ликвидуса, состав твердой фазы — на кривой солидуса.

Для диаграммы состояния изоморфных веществ характерен плавный, без изломов ход кривых ликвидуса и солидуса в пределах всей диаграммы. В соответствии с принципом непрерывности, такой вид кривой ликвидуса означает, что в процессе изменения состояния системы не должно появляться никаких новых фаз, кроме уже образовавшихся. И действительно, при охлаждении расплава любой концентрации кристаллизуется лишь одна единственная фаза — твердый раствор, состав которого определяется составом равновесной с ним жидкой фазы.

Рассмотрим этот процесс на диаграмме. Пусть имеется смесь компонентов, состав которой изображается точкой m . Если нагреть эту смесь до температуры, изображенной отрезком mM , то она окажется в расплавленном состоянии. Когда в процессе охлаждения расплава фигуративная точка попадет на кривую ликвидуса, т. е.

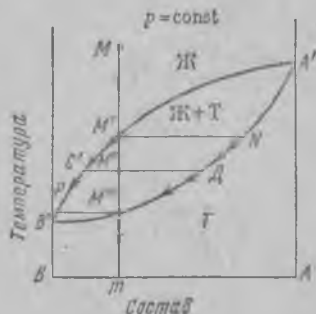


Рис. 44. Диаграмма состояния двойной системы из изоморфных веществ

* Расплавом обычно называют жидкий раствор веществ, находящихся при температуре, превышающей их точки плавления.

займет положение M' , начнется выделение первых кристаллов твердого раствора, состав которых соответствует точке N на диаграмме. Если диффузия в этих кристаллах настолько значительна, что при понижении температуры устанавливается равновесие между кристаллами и окружающим их расплавом, то состав этих кристаллов будет определяться точками на кривой солидуса. Так, при охлаждении системы до температуры mM'' она будет состоять из расплава C' и кристаллов твердого раствора состава D . При падении температуры до mM''' расплав исходного состава m полностью затвердеет, и при дальнейшем охлаждении системы фигуративная точка перейдет в поле твердой фазы. Стрелки на кривых ликвидуса и солидуса показывают, как изменяется состав жидкой и твердой фаз в ходе охлаждения.

§ 4. Система с полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии. Если компоненты заметно отличаются структурой кристаллов, то они относятся к классу *неизоморфных веществ*. Главная особенность неизоморфных веществ состоит в том, что они нерастворимы

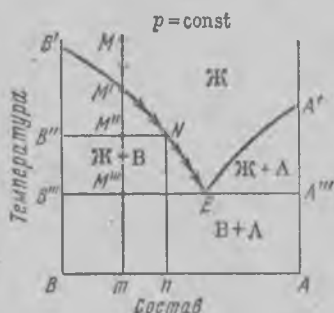


Рис. 45. Диаграмма состояния системы из неизоморфных веществ

в твердом состоянии. При затвердевании расплава кристаллизуется один компонент, в то время как другой остается в расплаве *. Поэтому неизоморфные смеси в твердом состоянии неоднородны и состоят из двух твердых фаз: кристаллов компонента А и кристаллов компонента В. В жидком состоянии неизоморфные вещества взаимно растворимы.

Диаграмма состояния системы из неизоморфных веществ (рис. 45) характеризуется тем, что ликвидус состоит из двух ветвей $B'E$ и $A'E$, сходящихся в точке E . Через эту же точку проходит солидус системы (линия $B''E A''E$). Из

принципов соответствия и непрерывности следует, что каждой ветви ликвидуса отвечает своя твердая фаза, равновесная с жидким расплавом; излом ликвидуса в точке E связан с появлением новой фазы. Опыт показывает, что точки на кривой $B'E$ соответствуют началу кристаллизации компонента В из соответствующих расплавов, а точки на кривой $A'E$ — началу выделения кристаллов А.

Кристаллизация компонента А (или В) вызывает повышение концентрации другого компонента в жидкости, при этом понижается температура кристаллизации. Когда она становится равной величине (для всех расплавов одной и той же), соответствующей отрезку $BB'' = AA''$, расплав насыщается в отношении обоих компонентов, происходит их одновременная кристаллизация. Появление новой фазы отображается изломом на кривой ликвидуса.

* Исключение представляют эвтектические смеси.

Наинишая постоянная температура, при которой одновременно кристаллизуются оба компонента, называется *эвтектической температурой* (точка E на диаграмме). При этой температуре в равновесии находятся три фазы: жидкий расплав, кристаллы A и кристаллы B , т. е. система безвариантна ($C = 3 - 3 = 0$). Поэтому строго постоянное значение имеет не только температура, но и состав *жидкой эвтектики*. При эвтектической температуре кристаллы обоих компонентов выпадают в пропорции, которая отвечает составу жидкой эвтектики, поэтому последняя не изменяется до конца кристаллизации.

Поля диаграммы отвечают следующим состояниям системы. Поле $Ж$ (выше ликвидуса системы) является полем жидкости, поле $B + A$ (ниже солидуса) — поле двухфазного твердого состояния, оно соответствует механической смеси кристаллов A и B . Между линиями солидуса и ликвидуса располагаются: поле $Ж + B$, в пределах которого кристаллы B находятся в равновесии с расплавом, и поле $Ж + A$ равновесия кристаллов A с расплавом. Концентрация расплава при каждой температуре находится на пересечении изотермической линии, например $B''N$ с соответствующей ветвью ликвидуса, например $B'E$. Линия, соединяющая точки составов равновесных фаз, называется *нодой* (в данном случае изотерма $B''N$).

Теперь проследим за движением фигуративной точки системы на диаграмме состояния. Пусть вначале она занимает положение M . Так как фигуративная точка попадает в поле жидкости, то мы имеем дело с жидким расплавом, состав которого соответствует точке m и который нагрет до температуры, изображаемой отрезком mM . Быстро охладим этот расплав так, чтобы фигуративная точка опустилась по прямой Mt и заняла положение M . В пределах поля $Ж + B$ жидкая фаза состава m неравновесна. Система станет равновесной, когда из расплава выделится определенное количество кристаллов B^* . Тогда оставшаяся жидкая фаза будет иметь состав n , соответствующий точке N на кривой ликвидуса. Относительные количества жидкой и твердой фаз можно вычислить по *правилу рычага* (справедливому и для других гетерогенных равновесий): *отношение количеств равновесных фаз обратно отношению отрезков, отсекаемых на ноде ординатой общего состава системы*. В данном случае

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество твердого}} = \frac{B''M''}{M''N}.$$

При дальнейшем охлаждении состав жидкой фазы меняется вдоль NE , причем количество жидкости постепенно уменьшается, тогда как количество твердой фазы увеличивается. Когда фигуративная точка достигнет линии солидуса (точка M''), система будет состоять из жидкой эвтектики состава E и твердого B . Далее начнется кристаллизация эвтектики, т. е. совместное выделение A и B при постоянной температуре и неизменном составе жидкости. Все это время фигуративная точка системы остается в M и лишь после полного затвердевания перейдет в поле твердых фаз $A + B$.

* При медленном охлаждении расплава m кристаллизация начнется в M' .

§ 5. Система с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Существуют системы, у которых, хотя и образуются твердые растворы, но взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии не полная. Диаграмма состояния таких систем изображена на рис. 46.

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии возрастает с температурой. Отрезки Bd , $qQ...$, Ac , rR , $nN...$, различных изотерм соответствуют тем областям концентраций, в которых наблюдается взаимная растворимость компонентов А и В. Концы этих отрезков образуют *кривую растворимости* $dbac$. Точки, лежащие на

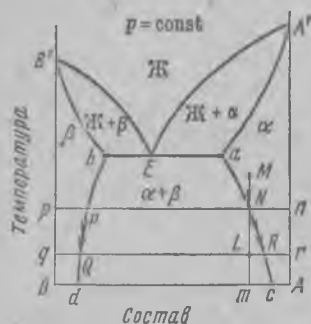


Рис. 46. Диаграмма плавления двойной системы с безграничной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной в твердом

случае выделяются твердые растворы α и β . Началу и концу кристаллизации гомогенных смесей разных составов соответствуют: для α -фазы — кривые $A'E$ и $A'a$, для β -фазы — кривые $B'E$ и $B'b$. Твердая эвтетика E состоит из кристаллов твердых растворов, составы которых отвечают точкам a и b .

Возьмем, например, твердый раствор α в состоянии, изображаемом фигуративной точкой M (рис. 46). При охлаждении раствора α до температуры, соответствующей точке N , он начинает распадаться с выделением твердого раствора β состава p . При дальнейшем охлаждении в системе будут происходить следующие превращения: в соответствии с правилом фаз ($C = 1$) составы α -растворов будут изменяться по линии ac , а β -растворов — по линии bd . Например, если исходную систему M охладить так, что ее фигуративная точка опустится до точки L , то она будет представлять собой двухфазную моновариантную систему твердый раствор состава R — твердый раствор состава Q . Относительные количества твердых растворов можно определить по правилу рычага.

§ 6. Системы с образованием химического соединения. При взаимодействии компонентов могут образовываться химические соедине-

ния двух типов: устойчивые соединения, не диссоциирующие ни в твердом, ни в жидком состоянии *; соединения, устойчивые в твердом состоянии, но частично диссоциированные в жидком состоянии. Диаграммы состояния для этих двух случаев изображены на рис. 47, 48. На обеих диаграммах равновесному моновариантному сосуществованию расплава и кристаллов химического соединения S (рис. 47) или M (рис. 48) отвечают кривые ликвидуса $E_1S'E_2$ и $E_1M'E_2$. Химический состав соединений характеризуется точками S , M , а их температуры плавления — точками S' , M' . Фазы (A , B , S , $Ж$) и комплексы фаз ($Ж + A$, $Ж + B$, $Ж + S$, $B + S$, $S + A$) указаны на соответствующую

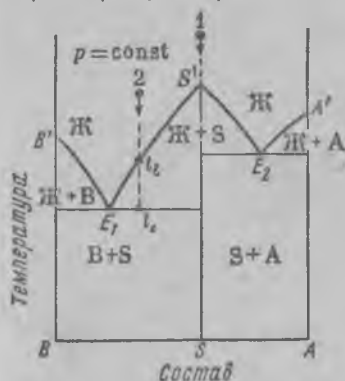


Рис. 47. Диаграмма состояния двойной системы с полной растворимостью в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом, с образованием химического соединения, не диссоциированного ни в твердом, ни в жидком состоянии

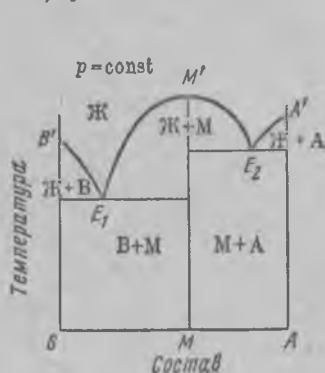


Рис. 48. Диаграмма состояния двойной системы с полной растворимостью в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом, с образованием химического соединения, частично диссоциированного в жидком состоянии

щих полях (рис. 48). Эвтектики E_1 и E_2 образованы из компонентов A или B и химического соединения.

Диаграммы (рис. 47, 48) отличаются формой ликвидуса в области, отвечающей соединению (S и M). Частично диссоциированному соединению соответствуют одна кривая ликвидус с плавным максимумом M' , в то время как ликвидус для недиссоциированного соединения состоит из двух кривых, образующих острый максимум в точке S' .

Точка S называется *сингулярной точкой*, она замечательна тем, что при изменении давления может смещаться лишь по вертикали, но не параллельно оси состава. Кроме того, сингулярная точка имеется на других диаграммах состав — свойство, если в системе образуется соединение, не диссоциирующее ни в твердой, ни в жидкой фазах, причем положение сингулярной точки по координате состава одинаково для кривых всех свойств. Следует обратить внимание на то, что кристаллизация расплава, состав которого отвечает составу химического

* При температурах, заметно превышающих температуру плавления соединения, они могут быть диссоциированы и в жидком состоянии.

лишь ниже температуры t_c , то в точке $1'$ жидкость будет насыщена по отношению к кристаллам В — продукта разложения соединения. Выделение В происходит до температуры t_c (точка D). Здесь соединение A_n и B_m становится устойчивым. При $\Phi = 3$ система инвариантна ($C = 0$). Следовательно, дальнейшим процессом будет растворение всех выделившихся кристаллов В в жидкости состава С, образование и одновременное выделение на нее кристаллов A_nB_m .

2. Расплав обогащен по сравнению с химическим соединением компонентом В (точка 2). Кристаллизация В начинается в точке $2'$ и идет до $2''$. Далее происходит тот же инвариантный процесс, что и в случае 1. Но так как весь В не может превратиться в A_nB_m , остаток его при температуре ниже t_c образует отдельную фазу.

3. Расплав обогащен по сравнению с химическим соединением компонентом А (точка 3). После израсходования всех кристаллов В при температуре t_c останется некоторое количество жидкости состава С, система станет двухфазной (расплав С + тв. A_nB_m) и моновариантной. Поэтому при дальнейшем охлаждении из жидкости выделяются кристаллы A_nB_m , а состав ее меняется вдоль кривой CE , пока не будет достигнута эвтектическая точка E . Так как при эвтектической температуре жидкость насыщена и химическим соединением, и компонентом А, процесс заканчивается образованием эвтектики (тв. А + тв. A_nB_m). Таким образом, в процессе кристаллизации химического соединения точкам на прямой CDF отвечает система, состоящая из трех фаз: расплава, кристаллов В и кристаллов химического соединения A_nB_m .

§ 8. Графическое представление состава трехкомпонентных систем. Для трехкомпонентной системы согласно (X.1) $C = 5 - \Phi$ и максимальная вариантность равна четырем. Следовательно, для изображения диаграммы состояния надо откладывать по осям координат давление, температуру и две концентрации (концентрация третьего компонента не является независимой переменной). Такая диаграмма сложна и практически неудобна. Обычно принимают давление или температуру постоянной, а таким образом, рассматривают условия равновесия. Тогда вариантность системы понижается до трех и диаграмма состояния будет представлять собой простую объемную фигуру. В этом случае $C = 4 - \Phi$.

В изобарной диаграмме состояния координаты состава лежат в горизонтальной плоскости, а по вертикали откладывают температуру плавления или другое свойство. Диаграмму можно представить по-другому — на плоскость составов наносят проекции сечений объемной диаграммы плоскостями постоянных температур (или постоянных величин другого свойства).

Для построения диаграммы состояния тройной системы важное значение имеет способ изображения состава. Наиболее удобным является способ Гиббса, в котором для изображения состава пользуются известным свойством равностороннего треугольника: сумма длин пер-

пендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на его стороны, равна высоте этого треугольника.

В треугольной диаграмме Гиббса (рис. 50) вершины равностороннего треугольника отвечают чистым компонентам А, В и С, а каждая сторона — двухкомпонентной системе, образованной веществами, помещенными в вершинах треугольника. Состав трехкомпонентной системы изображается точкой внутри треугольника. Если состав хотят выразить в процентах, то высоту треугольника делят на сто равных частей и принимают такой масштаб, при котором одна сотая доля высоты соответствовала бы одному проценту.

Пусть, например, дана смесь состава $a\%$ вещества А, $b\%$ вещества В, $c\%$ вещества С, причем $a + b + c = 100$. На треугольной диаграмме состав смеси выразится точкой М, для которой длины перпендикуляров MA' , MB' , MC' равны соответственно a , b , c . Для быстрого определения состава тройной системы следует усвоить некоторые свойства треугольника Гиббса.

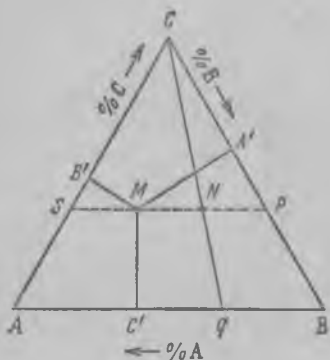


Рис. 50. Треугольник Гиббса для выражения состава трехкомпонентной системы

1. Линии, параллельные одной из сторон треугольника, являются геометрическим местом точек, отображающих составы с постоянным содержанием того вещества, который указан на противоположной вершине. Например, на линии SMP лежат точки, соответствующие смесям, в которых содержание А и В меняется, содержание же вещества С одинаково (в данном случае выражается длиной отрезка MC').

2. Точки, лежащие на прямой, проведенной внутри треугольника через его вершину, изображают системы с постоянным отношением концентраций двух веществ, указанных на остальных вершинах треугольника. При этом содержание третьего компонента в системе тем больше, чем ближе расположена точка, отображающая состав, к соответствующей вершине; на противоположной стороне концентрация третьего компонента равна нулю. Таким образом, если взять смесь, состав которой выражается точкой N , то отношение $\frac{\text{концентрация А}}{\text{концентрация В}} = \frac{Bq}{Aq} = \frac{PN}{SN}$. При добавлении вещества С фигуративная точка будет перемещаться по линии NC к вершине С. Если же смесь состава N теряет вещество С, например, вследствие его кристаллизации, то точка, соответствующая составу смеси, будет перемещаться по той же прямой в сторону основания AB и попадет на него, когда все вещество С полностью удалено из системы.

§ 9. Диаграмма состояния тройной системы, образующей одну эвтектику. Для построения пространственной диаграммы состав — свойство в треугольнике Гиббса наносят точки составов, из этих

точек восстанавливают перпендикуляры к плоскости треугольника и откладывают на них величину исследуемого свойства; нанесенные на перпендикуляры точки лежат на определенной поверхности или совокупности поверхностей (рис. 51).

Для построения плоской диаграммы состояния совокупность поверхностей объемной диаграммы рассекают плоскостями, параллельными плоскости треугольника Гиббса, и получают в сечении так называемые *изолинии* (a_1b_1, c_1d_1 для температуры T_1 и другие на рис. 51). Затем эти линии проектируют на плоскость треугольника и получают плоскую диаграмму состав—свойство, на которой зависимость данного свойства от состава изображается при помощи проекций изолиний. Таким образом, пространственная диаграмма на плоскости изображается так же, как поверхность земного рельефа на карте при помощи горизонталей.

На рис. 51 показана изобарная диаграмма состояния для тройной системы, в которой компоненты А, В, С не образуют твердых растворов. Каждая из ее боковых граней представляет собой плоскую диаграмму плавкости двухкомпонентной системы. Точки внутри диаграммы соответствуют трехкомпонентным системам при различных температурах. В нижней части рисунка показаны две проекции изотерм T_1 и T_2 (являющихся в данном случае изолиниями) на плоскость треугольника Гиббса.

С помощью плоских диаграмм состояния можно производить расчеты кристаллизации и судить об изменениях системы по мере изменения ее состава или температуры. Например, в системе Sn—Zn—Cd (рис. 52) затвердевание расплава А начинается с выделения кристаллов цинка примерно при 330°C (точка А лежит примерно посередине между изотермами 320°C и 340°C). При дальнейшем охлаждении составу жидкой фазы будут соответствовать точки отрезка прямой АВ.

При температуре около 217°C (определяем интерполяцией между изотермами 200° и 220°C) вместе с цинком начинает выделяться и кадмий. Далее состав жидкой фазы изменяется по эвтектической кривой E_2E .

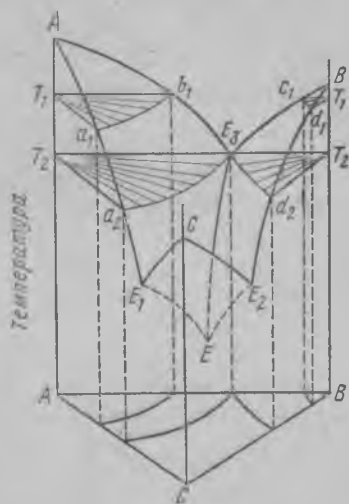


Рис. 51. Объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы с одной эвтектикой без твердых растворов и химических соединений

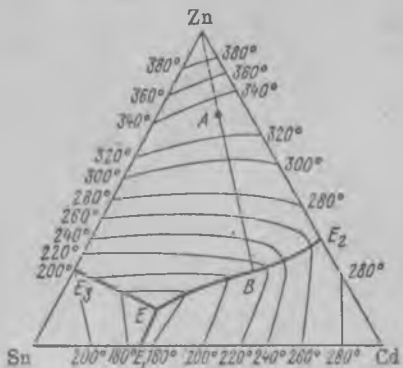


Рис. 52. Диаграмма состояния системы Zn—Sn—Cd

В тройной эвтектике (точка E , 163°C) одновременно кристаллизуются цинк, кадмий и олово. При дальнейшем самом незначительном понижении температуры система переходит в трехфазное твердое состояние.

ГЛАВА XII

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ — ПАР В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. Общая характеристика растворов. Такие распространенные процессы химической технологии, как ректификация и перегонка, экстракция, абсорбция, проводятся в условиях, когда многокомпонентная система находится в состоянии одного или нескольких растворов, способных к более или менее заметному испарению. Количественное термодинамическое изучение свойств подобных систем имеет большое прикладное значение.

С точки зрения правила фаз раствором называется *многокомпонентная гомогенная часть системы, состав которой в известных пределах может непрерывно и произвольно меняться*. В этом определении подчеркиваются два основных признака любого истинного раствора: его гомогенность и переменность состава. Гомогенность раствора обеспечивается равномерным распределением молекул одного вещества среди молекул другого. Переменность состава раствора надо понимать в том смысле, что хотя растворы образуются в результате химического взаимодействия компонентов (Д. И. Менделеев), но в отличие от химических соединений они не подчиняются закону постоянства состава. Поэтому относительные количества веществ в растворе могут быть любыми и ограничены только их взаимной растворимостью. Растворы отличаются от химических соединений также характером и величинами энергии связи между частицами. Химическое соединение образуется за счет мощных валентных связей, а раствор, главным образом, за счет гораздо более слабого межмолекулярного взаимодействия. Но возможны переходные случаи, тогда по величинам энергий связи трудно бывает отличить раствор от химического соединения.

Важнейшей характеристикой раствора является его концентрация. В теории растворов она обычно выражается *моляльностью* или *молярной долей*, так как обе концентрации не зависят от температуры. Если молярная доля — отношение числа молей данного компонента к сумме чисел молей всех компонентов, то *моляльность m* показывает, сколько грамм-молекул растворенного вещества приходится на 1000 г растворителя. Так, если раствор содержит g_1 г растворителя и g_2 г растворенного вещества с молекулярной массой M_2 , то моляльность раствора

$$m = \frac{g_2/M_2}{g_1} \cdot 1000.$$

Обычно употребляемая в аналитической практике *молярность C* (кмоль растворенного вещества в 1 м^3 раствора) связана с молярной долей N_2 растворенного вещества соотношением:

$$C = \frac{1000\rho N_2}{M_1 + N_2(M_2 - M_1)},$$

где M_1 — молекулярная масса растворителя; ρ — плотность раствора.

В свою очередь $m = \frac{1000N_2}{(1-N_2)M_1}$.

В зависимости от агрегатного состояния могут быть следующие типы растворов: 1) Г + Г (воздух); 2) Г + Ж (раствор кислорода в воде); 3) Г + Т (раствор водорода в палладии); 4) Ж + Ж (раствор глицерина в воде); 5) Т + Ж (раствор канифоли в спирте); 6) Т + Т (некоторые металлические и солевые сплавы). Наиболее часто приходится иметь дело с растворами типа 2, 4, 5.

Задача общей теории растворов заключается в том, чтобы расчетным путем определить свойства раствора по известным свойствам чистых компонентов и концентрации. Кроме того, теория должна дать представления о внутреннем строении растворов, о химическом и ином взаимодействии растворителя и растворенного вещества. Как правило, эти взаимоотношения чрезвычайно сложны вследствие многообразия межмолекулярных взаимодействий. Качественную и количественную оценки свойств можно сделать лишь для простейших газовых смесей, идеальных и предельно разбавленных растворов. В этих растворах взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, а также молекулами растворенного вещества выражаются настолько слабо, что свойства раствора зависят только от концентрации растворенного вещества.

§ 2. Классификация двухкомпонентных растворов летучих жидких веществ. Основные признаки идеальных и предельно разбавленных растворов. Жидкие вещества при обычных условиях могут смешиваться друг с другом в любых соотношениях или ограниченно. В данной главе преимущественно будут рассмотрены законы равновесия между жидкой и паровой фазами систем, образованных двумя достаточно летучими и неограниченно растворимыми друг в друге компонентами. Раствор ацетона в воде — пример подобной двоякой (бинарной) жидкой системы.

С практической точки зрения наиболее интересна зависимость давления насыщенного пара и температуры кипения раствора от состава. Равновесные диаграммы состав—давление пара и состав—температура кипения являются базой для расчетов процессов перегонки и ректификации жидких смесей.

При заданной температуре общее давление p раствора складывается из парциальных давлений p_A и p_B компонентов: $P = p_A + p_B$. Опыт показывает, что на зависимость общего и парциальных давлений от концентрации индивидуальные физико-химические свойства компонентов влияют по-разному. Поэтому вид кривых $P = f(N)$, $p_i = f(N)$ меняется в зависимости от свойств компонентов. На этом основании различают три группы растворов: идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы.

Идеальным называется раствор, в котором силы взаимодействия F_{A-B} между молекулами разных видов равны силам взаимодействия F_{A-A} и F_{B-B} между молекулами одного вида. Идеальные растворы могут образовываться из веществ, молекулы которых сходны по поляр-

ности, строению, химическому составу, например бензол и толуол, дибромпропан и дибромэтан и др. Смешение таких веществ происходит без поглощения или выделения теплоты ($\Delta H = 0$) и без изменения объема ($\Delta V = 0$), т. е. так, что объем полученного раствора равен сумме объемов компонентов.

При образовании идеального раствора из n_1 и n_2 моль компонентов 1 и 2 изменения термодинамических функций выражаются уравнениями:

$$\Delta S = -R (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2); \quad (\text{XII.1})$$

$$\Delta G = RT (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2). \quad (\text{XII.2})$$

В уравнениях (XII.1) и (XII.2) нет каких-либо характеристик природы веществ. Отсюда следует, что поведение идеального раствора, подобно поведению идеального газа, зависит только от концентрации компонентов и температуры.

Парциальное давление пара любого компонента идеального раствора связано с концентрацией очень простой зависимостью

$$p_i = p_i^0 N_i^*, \quad (\text{XII.3})$$

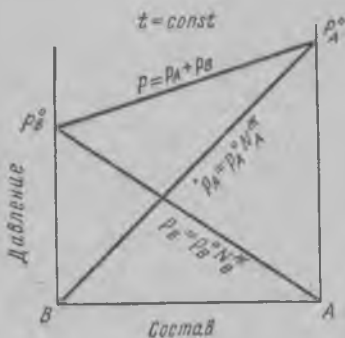


Рис. 53. Зависимость парциальных и общего давления пара от состава для идеального раствора

Уравнение (XII.3) является выражением закона Рауля (1886): *при постоянной температуре равновесное парциальное давление пара p_i каждого компонента равно давлению пара p_i^0 этого компонента в чистом виде при данной температуре, помноженному на его мольную долю*

N_i^* в жидкой фазе (в растворе). Зависимость (XII.3) позволяет называть идеальным раствором такой раствор, который подчиняется закону Рауля во всей области концентраций от $N_i^* = 0$ до $N_i^* = 1$ и при всех температурах и давлениях. При этом насыщенный пар над раствором должен вести себя как идеальный газ. Так как условие идеальности пара не всегда соблюдается, уравнение (XII.3) целесообразнее употреблять в другой форме:

$$f_i = f_i^0 N_i^*, \quad (\text{XII.4})$$

где f_i — летучесть компонента i в паре; f_i^0 — летучесть чистого жидкого компонента при той же температуре и том же давлении. Таким образом, *в идеальном растворе летучесть каждого компонента пропорциональна его мольной доле в данном растворе при всех концентрациях.*

На рис. 53 представлен график, соответствующий уравнению (XII.3). Линии парциальных давлений компонентов выходят из начала координат и оканчиваются в точках p_A^0 и p_B^0 , отвечающих давлению пара соответствующего чистого компонента. Точки p_A^0 и p_B^0 соединяются

линией общего давления. Ее уравнение

$$P = p_A + p_B = p_B^0 + N_A^* (p_A^0 - p_B^0) \quad (\text{XII.5})$$

получается из соотношений $p_A = p_A^0 N_A^*$ и $p_B = p_B^0 N_B^* = p_B^0 (1 - N_A^*)$ для парциальных давлений компонентов.

Неидеальным называется раствор, для которого признаки идеального раствора отсутствуют, т. е. в неидеальном растворе $F_{B-B} \neq F_{A-B} \neq F_{A-A}$ при образовании раствора $\Delta H \neq 0$ и $\Delta v \neq 0$, парциальные давления не подчиняются закону Рауля. Все эти особенности неидеального раствора — следствие проявления резко выраженной разницы в природе молекул компонентов. Для неидеальных растворов любые термодинамические свойства определяются не парциальными давлениями и концентрациями компонентов, а их парциальными летучестями или активностями, например, химические потенциалы компонентов равны: $\mu_i = \mu^0 + RT \ln f_i$ или $\mu_i = \mu^0 + RT \ln a_i$.

Предельно разбавленным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества * бесконечно мала. Для такого раствора давление пара растворителя 1 следует закону Рауля, т. е.

$$p_1 = p_1^0 N_1^* = p_1^0 (1 - N_2^*), \quad (\text{XII.6})$$

но растворенное вещество 2 не подчиняется закону Рауля. Вместо этого растворенное вещество подчиняется *закону Генри*, согласно которому при постоянной температуре парциальное давление пара растворенного жидкого (или газообразного) вещества пропорционально его мольной доле, т. е.

$$p_2 = \kappa_2 N_2^*, \quad (\text{XII.7})$$

где κ_2 — коэффициент пропорциональности, называемый *константой Генри* (для неидеального раствора $\kappa_2 \neq p_1^0$). Константа зависит от природы компонентов раствора и от температуры; она не зависит от давления.

Если в предельно разбавленном растворе растворенное вещество не летуче, то можно говорить только о давлении пара растворителя. Свойства растворов этого типа рассматриваются в гл. XIV, XV.

§ 3. Зависимость давления насыщенного пара от состава жидкого раствора. Уравнение Дюгема — Маргулеса. Закон Рауля установлен экспериментальным путем. Он справедлив только для идеальных систем. Однако термодинамическая теория указывает на то, что определенная зависимость между давлением пара и концентрацией должна существовать для любого раствора. Действительно, при постоянной температуре равновесие жидкость—пар в двухкомпонентной системе характеризуется одной степенью свободы ($C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 2$), т. е. каждой произвольно заданной концентрации раствора будет отвечать строго определенное давление насыщенного пара. Эта зависимость находится из уравнения Гиббса—Дюгема (VII.35):

* Растворенным обычно называют компонент, количество которого мало по сравнению с другим компонентом-растворителем.

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \text{ Если уравнение разделить на } n_1 + n_2, \text{ то получится}$$

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0, \quad (\text{XII.8})$$

где N_1 и N_2 — мольные доли компонентов 1 и 2.

Химический потенциал компонента жидкой смеси выражается через парциальную летучесть f_i компонента уравнением, аналогичным (IX.41): $\mu_i = \mu^* + RT \ln f_i$, где μ^* — константа для данного вещества при $T = \text{const}$. Продифференцируем это уравнение при постоянной температуре:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i.$$

Далее подставим $d\mu_1$ из этого уравнения в (XII.8) и получим

$$N_1 d \ln f_1 = -N_2 d \ln f_2. \quad (\text{XII.9})$$

Это строгое термодинамическое уравнение называется *уравнением Дюгема—Маргулеса*. При выводе уравнения не делалось никаких предположений, касающихся свойств жидкой и паровой фазы. Поэтому оно справедливо для любого двойного жидкого раствора, образованного неограниченно растворимыми летучими компонентами.

Если рассматривать насыщенный пар раствора как идеальный газ, то $f_1 = p_1$ и $f_2 = p_2$. Тогда

$$N_1 d \ln p_1 = -N_2 d \ln p_2. \quad (\text{XII.10})$$

Уравнение (XII.10), вследствие сделанного допущения, является приближенным вариантом уравнения (XII.9). Из этого уравнения можно получить ряд выводов.

1. Интегрирование (XII.10) дает:

$$\ln p_2 = - \int \frac{N_1}{N_2} d \ln p_1 + \text{const.}$$

Следовательно, можно вычислить зависимость $p_2 = f(N_1)$ для компонента 2, если известна кривая $p_1 = f(N_1)$ зависимости давления пара компонента 1 раствора от состава.

Константа интегрирования находится из условия $p_2 = p_2^0$ при $N_2 = 1$, т. е. из давления пара над чистым компонентом 2.

Экспериментально могут быть получены и кривая $p_1 = f(N_1)$, и кривая $p_2 = f(N_2)$. Соответствие результатов измерений парциальных давлений пара компонентов уравнению Дюгема—Маргулеса подтверждает правильность измерений.

2. Частным случаем уравнения (XII.10) является уравнение (XII.7), выражающее закон Генри. Представим уравнение (XII.8) в виде:

$$d \ln p_2 = - \frac{1 - N_2}{N_2} d \ln p_1 = - \frac{1 - N_2}{N_2} \cdot \frac{dp_1}{p_1}.$$

Подставим в его правую часть из уравнения (XII.6) $p_1 = p_1^0 (1 - N_2)$ и $dp_1 = -p_1^0 dN_2$ и получим:

$$d \ln p_2 = \frac{dN_2}{N_2} = d \ln N_2. \quad (\text{XII.11})$$

Отсюда $\ln p_2 = \ln N_2 + \ln \kappa_2$ (где $\ln \kappa_2$ — константа интегрирования) и $p_2 = \kappa_2 N_2$.

3. Если уравнение Рауля (XII.3) справедливо для всех концентраций (идеальный раствор), то уравнение (XII.7) также справедливо для всех концентраций. Действительно, при $N_2 = 1$ уравнение (XII.7) обращается в равенство $p_2 = \kappa_2 = p_2^0$, следовательно $p_2 = p_2^0 N_2$. Поскольку в этом случае закон Генри обращается в закон Рауля, то можно сделать следующий вывод: если в растворе один компонент подчиняется закону Рауля, то ему подчиняется также второй компонент.

4. Если растворитель в разбавленном растворе подчиняется закону Рауля, то растворенное летучее вещество в том же растворе подчиняется закону Генри и наоборот.

Согласно закону Рауля $p_1 = p_1^0 N_1$ и $d \ln p_1 = d \ln N_1$. Выше было показано, что с (XII.10) это дает $p_2 = \kappa_2 N_2$, т. е. закон Генри.

§ 4. Активности компонентов раствора. В газовом растворе термодинамическое состояние компонента определяется химическим потенциалом, выражаемым летучестью по уравнению (IX.41) $\mu_i = \mu_i^g + RT \ln f_i$ или активностью по уравнению (IX.44): $\mu_i = \mu_i^g + RT \ln a_i$ (по определению $a_i = f_i/f_i^0$, см. стр. 153).

Если газовый раствор — пар находится в равновесии с жидким раствором, то выполняется равенство химического потенциала и отсюда летучести компонента i в обеих фазах $(f_i)_g = (f_i)_ж$. Следовательно, уравнения (IX.41) и (IX.46) могут одинаково служить для характеристики состояния компонента также и в жидком растворе. Однако при изучении жидких растворов активность и уравнение (IX.46) используются чаще, чем летучесть. Введение активности — так же, как и введение летучести — позволяет уравнение, справедливое для идеального раствора, превратить в уравнение, действительное для реального раствора.

Численное значение активности зависит от выбора стандартного состояния. При изучении растворов летучих веществ в качестве стандартного выбирают состояние чистого компонента при температуре и давлении системы (так называемое *первое стандартное состояние*).

Таким образом, активность чистого вещества всегда равна единице

$$(a_i)_{N_i=1} = f_i/f_i^0 = 1, \quad (\text{XII.12})$$

а активность компонента в идеальном растворе, как видно из выражений (XII.12) и (XII.4) равна его мольной доле

$$f_i/f_i^0 = (a_i)_{ид} = N_i.$$

Следовательно, для идеального жидкого раствора $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln N_i$ и уравнение для реального раствора получается путем замены N_i на a_i .

Мольную долю и активность можно формально связать соотношением

$$a_i/N_i = (\gamma_N)_i, \quad (\text{XII.13})$$

где $(\gamma_N)_i$ — коэффициент активности компонента i ; при выражении концентрации мольными долями он называется *рациональным коэффициентом активности*. Для идеального раствора $\gamma_N = 1$; для реальных растворов могут быть $\gamma_N > 1$ и $\gamma_N < 1$.

Определение зависимости активности или коэффициента активности от давления, температуры и состава составляет главную задачу термодинамической теории реальных растворов; при изучении равновесия между жидкостью и паром эти зависимости должны согласовываться с уравнением Гиббса—Дюгема.

§ 5. Растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля. В реальных системах наблюдаются отклонения от закона Рауля, вызываемые взаимодействием молекул. Если $F_{B-B} > F_{A-B} < F_{A-A}$, то в растворе должен происходить распад ассоциированных молекул одного или обоих компонентов, число молекул в растворе становится больше числа молекул в чистых компонентах. Возможность такого процесса подтверждается тем, что при образовании многих растворов наблюдается расширение ($\Delta v > 0$) и поглощение теплоты ($\Delta H > 0$), которая, очевидно, затрачивается на разъединение ассоциированных молекул, имевшихся в чистых компонентах. Вследствие увеличения числа частиц в растворе парциальные

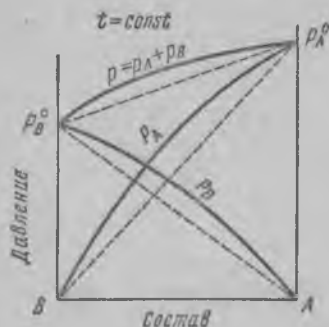


Рис. 54. Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава для случая положительных отклонений от закона Рауля

давления (и общее давление пара) оказываются больше рассчитанных по уравнению (XII.3). Подобные отклонения получили название *положительных отклонений от закона Рауля*. В этом случае диаграмма состав — давление пара (так называемая диаграмма, N, p) имеет вид, изображенный на рис. 54. Пунктирные линии на диаграмме соответствуют идеальной системе и даны для наглядной оценки характера отклонений.

Если $F_{B-B} < F_{A-B} > F_{A-A}$, то разные виды молекул стремятся к взаимодействию типа притяжения (сольватация, комплексообразование, взаимодействие диполей и т. д.), и образование раствора сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением объема ($\Delta v < 0$). Уменьшение числа частиц в растворе по сравнению с их числом в чистых компонентах приводит к уменьшению парциальных давлений пара компонентов (*отрицательные отклонения от закона Рауля*).

Для растворов этого типа диаграмма N, p имеет вид, изображенный на рис. 55.

В некоторых системах, где компоненты очень сильно отличаются по своей химической природе, но имеют близкие давления насыщенного пара, отклонения от закона Рауля выражаются особенно резко. Тогда на кривой общего давления пара появляется точка максимума (при положительных отклонениях) или минимума (при отрицательных отклонениях), соответствующая определенному составу смеси. Независимо от знака отклонений эти точки называются экстремальными или просто *экстремумами* (точки m , см. рис. 58, 59). Жидкие смеси, состав которых соответствует экстремумам, называются *azeотропными смесями*, или просто *azeотропами*. У азеотропной смеси равновесные пар и жидкость имеют один и тот же состав. Разделение азеотропной смеси на отдельные компоненты посредством простой перегонки неосуществимо, так как при перегонке образуется конденсат того же состава. Поэтому азеотропные смеси называются также постоянно (или нераздельно) кипящими.

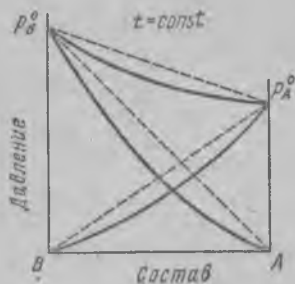


Рис. 55. Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава для случая отрицательных отклонений от закона Рауля

§ 6. О составе паровой фазы над растворами. Законы Д. П. Коновалова. Характер отклонений разнообразных жидких систем от закона Рауля подробно изучался в конце XIX в. известным русским ученым Д. П. Коноваловым. Он исследовал также состав пара, равновесного с жидким раствором. В результате исследований были сделаны два важнейших вывода, которые впоследствии подтвердились термодинамическим путем и получили название законов Д. П. Коновалова (1881).

Первый закон Коновалова. В общем случае относительное содержание данного компонента в паре отличается от относительного содержания этого компонента в равновесном с ним жидком растворе. В паре содержится больше того компонента, добавление которого в раствор повышает общее давление пара (или понижает температуру кипения).

Для идеальных растворов, пар которых можно считать идеальным газом, вывод о различии в составе жидкости и пара вытекает из следующих соображений. Поделим уравнения $p_1 = p_1^0 N_1^*$ и $p_2 = p_2^0 (1 - N_1^*)$ друг на друга:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{N_1^*}{(1 - N_1^*)}. \quad (\text{XII.14})$$

С другой стороны, по уравнению Клапейрона—Менделеева

$$p_1 v = N_1^n R T; \\ p_2 v = N_2^n R T = (1 - N_1^n) R T$$

и, следовательно,

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{N_1^n}{(1 - N_1^n)} \quad (\text{XII.15})$$

где N_1^n — мольная доля компонента 1 в паровой фазе. Комбинируя (XII.14) и (XII.15), получим:

$$\frac{N_1^n}{1 - N_1^n} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{N_1^{\text{ж}}}{1 - N_1^{\text{ж}}}. \quad (\text{XII.16})$$

Очевидно, составы жидкости и пара могут быть одинаковыми только при $p_1^0 = p_2^0$, что практически исключено.

Уравнение (XII.16) показывает, что для идеальной двойной системы пар будет всегда относительно богаче более летучим компонентом по сравнению с раствором, с которым он находится в равновесии. Например, если $p_1^0 > p_2^0$, то $\frac{N_1^n}{N_2^n} > \frac{N_1^{\text{ж}}}{N_2^{\text{ж}}}$ и, следовательно, $N_1^n > N_1^{\text{ж}}$.

Второй закон Коновалова (1881). Экстремумы на кривых общего давления пара (или температур кипения) отвечают такому равновесию раствора и его насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы.

Этот закон относится к случаю азеотропных смесей.

§ 7. Термодинамическое обоснование законов Коновалова. Для доказательства законов Коновалова используем уравнение Дюгема—Маргулеса (XII.10). Будем считать более летучим компонент 2; его мольную долю $N_2^{\text{ж}}$ в растворе обозначим буквой x , а мольную долю в насыщенном паре — буквой y . Согласно уравнению (XII.10)

$$(1 - x) \frac{dp_1}{p_1} = -x \frac{dp_2}{p_2};$$

$$dp_1 = -\frac{x}{1 - x} \cdot \frac{p_1}{p_2} dp_2.$$

По закону Дальтона (VII.51) $p_2 = yp$ и $p_1 = (1 - y)p$, поэтому

$$dp_1 = \frac{x(1 - y)}{(1 - x)y} dp_2.$$

В выражение для общего давления $dp = dp_1 + dp_2$ подставим dp_1 из предыдущего уравнения и получим:

$$dp = \left[1 - \frac{x(1 - y)}{(1 - x)y} \right] dp_2.$$

Делим обе части уравнения на dx :

$$\frac{dp}{dx} = \frac{(1 - x)y - x(1 - y)}{(1 - x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx} = \frac{y - x}{(1 - x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx}. \quad (\text{XII.17})$$

С ростом концентрации x второго компонента его парциальное p_2 всегда растет, поэтому $\frac{dp_2}{dx} > 0$. Если к тому же при добавлении в рас-

твор второго компонента общее давление пара увеличивается, т. е. $dp/dx > 0$, то из уравнения (XII.17) следует, что $y > x$. Таким образом, в паре концентрация компонента 2, повышающего общее давление, больше, чем в растворе. Этот результат есть первый закон Коновалова.

Чтобы прийти ко второму закону Коновалова, введем в уравнение (XII.17) условие экстремальности кривой $p = f(x)$, т. е. положим $dp/dx = 0$. Это условие удовлетворяется при $y = x$.

§ 8. Диаграммы состав — давление пара. Совокупность равновесных состояний в двойной жидкой системе обычно изображается изотермической диаграммой, на которой наносятся кривые зависимости общего давления пара как от состава жидкости, так и от состава пара. На рис. 56—59 представлены возможные типы таких диаграмм.

Диаграмму идеальной системы (рис. 56) можно получить рассчитанным путем. Зависимость $p = f(N_1^*)$ строится на основании линейного уравнения (XII.5). Чтобы вычертить зависимость $p = f(N_1^p)$, надо с помощью уравнений (XII.5)* и (XII.16) получить уравнение для общего давления:

$$p = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_1^0 - N_1^p (p_1^0 - p_2^0)} \quad (\text{XII.18})$$

и, задаваясь значениями N_1^p , вычислить p . Как видно из уравнения (XII.18), общее давление пара над идеальным раствором не является линейной функцией мольной доли одного из компонентов в паре. На рис. 56 при любом значении давления p точка A дает состав жидкости, находящейся в равновесии с паром, состав которого отвечает точке B . Нетрудно убедиться, что в соответствии с первым законом Коновалова пар обогащен компонентом 1, который в данном случае является более летучим.

Диаграммы неидеальных растворов строятся по экспериментальным данным.

Рассмотрим сначала диаграмму, представленную на рис. 57. Верхняя кривая $B'CA'$ соответствует давлению пара, как функции состава жидкости, а кривая $B'DA'$ — как функции состава пара. Первая называется *кривой жидкости*, а вторая — *кривой пара*. Точки B' и A' соответствуют давлениям пара чистых компонентов. На диаграммах N, p как и на всех предыдущих, соблюдается принцип соответствия, а именно: области $BB'DA'A$, лежащей ниже кривой пара, отвечает состояние

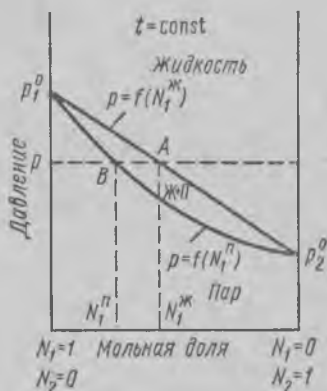


Рис. 56. Диаграмма состав — давление пара двойной идеальной системы

* В уравнении (XII.5) положить $p_A = p_1$, $p_B = p_2$, $p_A^0 = p_1^0$, $p_B^0 = p_2^0$, $N_A^* = N_1$, $N_B^* = N_2$.

ненасыщенного (сухого) пара; области, лежащей выше кривой жидкости, соответствует фаза жидкости; область $B'CA'DB'$ между кривыми, является гетерогенным полем жидкости и пара (насыщенный, или влажный пар).

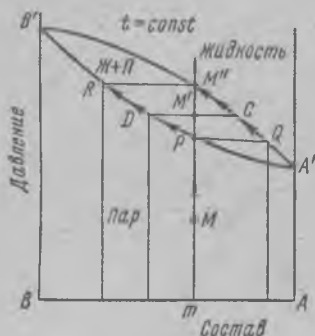


Рис. 57. Диаграмма состав — давление пара двойной жидкой системы без экстремума

Возьмем, например, пар, фигуративная точка которого M . При повышении давления эта точка будет двигаться по прямой mM , если состав пара (точка m) не изменяется. При достижении точки P , т. е. кривой пара, начнется конденсация пара, причем появлению первых капель жидкости будет отвечать точка Q . Когда давление увеличится до mM' , система будет состоять из жидкости (точка C) и пара (точка D). Относительные количества их можно определить по правилу рычага

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество пара}} = \frac{DM'}{M'C}.$$

Наконец, когда давление возрастает до величины, изображаемой отрезком mM'' , сконденсируются остатки пара. Последний пузырек пара будет иметь состав, соответствующий точке R . При дальнейшем повышении давления фигуративная точка системы переходит в поле жидкости. Стрелки на кривых показывают, в каких пределах меняются состав пара и жидкости в рассмотренном процессе.

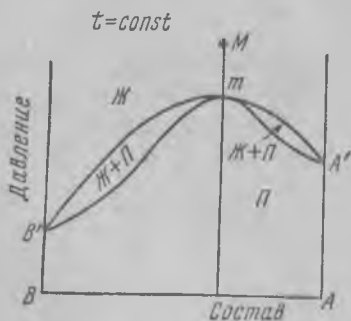


Рис. 58. Диаграмма состав — давление пара двойной жидкой системы с максимумом

На диаграммах (рис. 58, 59) изображены те же поля фаз и те же кривые, что и на рис. 57. Разница заключается лишь в том, что на рис. 58, 59 имеются экстремумы в точке m , где кривые жидкости и пара касаются.

Следовательно, если взять жидкий азеотроп (точка M на рис. 58) и понижать давление над ним, то в точке m начнет образовываться пар (кипение при заданной постоянной температуре). В соответствии со вторым законом Коновалова пар и жидкость в этой точке будут иметь одинаковый состав. По этой причине (см. стр. 185) данная двухфазная система ведет себя как однокомпонентная и является инвариантной ($C = K + 1 - \Phi = 1 + 2 - 1 = 0$).

В отличие от любых других сме-

сей азеотропная смесь переходит в пар без изменения состава и при постоянном давлении.

Диаграммы наглядно иллюстрируют справедливость первого закона Коновалова. Так, например, у смесей, точки состава которых лежат левее азеотропной точки (рис. 58) пар по отношению к жидкости богаче компонентом А*, так как прибавление его повышает давление пара над раствором. Если же смеси имеют составы, абсциссы которых расположены правее точки m , то по той же причине пар по сравнению с жидкостью будет богаче компонентом В.

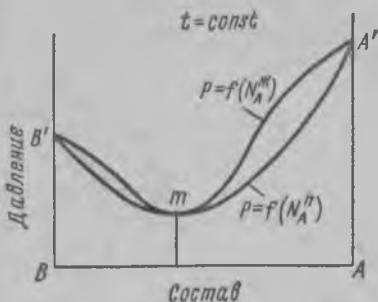


Рис. 59. Диаграмма состав — давление пара двойной жидкой системы с минимумом

§ 9. Диаграммы состав — температура кипения. Изобарные диаграммы состав—температура кипения (диаграммы N, t) внешне похожи на «обратные» диаграммы состав—давление пара. Это объясняется обратной пропорциональностью между давлением пара и температурой кипения: жидкость закипает при тем более высокой температуре, чем меньше давление ее пара (ср., например, рис. 57 и 60).

Смесь двух жидкостей кипит в некотором интервале температур, ибо по мере выкипания ее состав изменяется. На диаграмме N, t (рис. 60) нижняя линия $A'B'$ (кривая жидкости) изображает температуры начала кипения растворов разных составов, а линия $A'vB'$ (кривая пара) — температуры конца кипения. Изотермические сопряженные точки на этих кривых (например, C и C' , F и F') отображают состав жидкой и парообразной фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Точки B' и A' — температуры кипения чистых компонентов.

В отличие от диаграмм N, p на диаграммах N, t кривая жидкости расположена ниже кривой пара. Соответственно этому поле жидкости находится ниже кривой жидкости, а поле пара — выше кривой пара.

Во всем остальном диаграммы давления пара и температур кипения сходны, так как они отражают равновесие и процессы перехода между

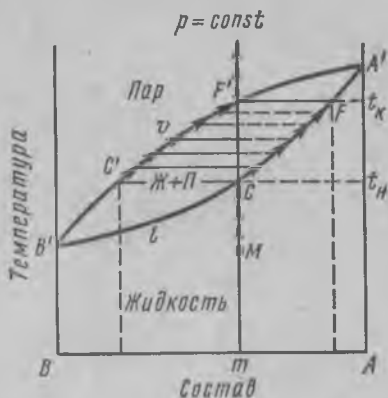


Рис. 60. Диаграмма состав — температура кипения двойной жидкой системы без экстремума

* Чтобы убедиться в этом, надо провести линию, параллельную оси абсцисс (т. е. изотерму) и из точек пересечения ее кривыми жидкости и пара опустить перпендикуляры на ось абсцисс; концы перпендикуляров укажут составы жидкости и пара.

одними и теми же фазами: жидким раствором и паром. Так, испарение раствора M и состава m начинается при температуре t_H (точка C на рис. 60). Система жидкость—пар моновариантна. Поэтому по мере испарения сопряженные составы раствора и пара изменяются вдоль кривых жидкости и пара; одновременно количество жидкости уменьша-

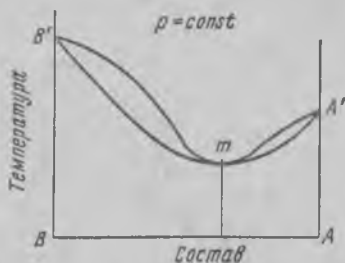


Рис. 61. Диаграмма состав — температура кипения двойной жидкой системы с минимумом

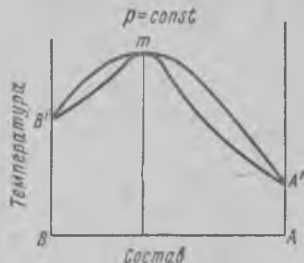


Рис. 62. Диаграмма состав — температура кипения двойной жидкой системы с максимумом

ется, а количество пара увеличивается (плечи рычагов, соответствующие жидким фазам, изображены сплошными линиями, а паровым фазам — пунктирными). При температуре t_k испарение заканчивается, при более высокой температуре существует только один пар.

Следует обратить внимание, что если в системе давление пара максимально (рис. 58), то температура кипения при том же составе минимальна (рис. 61), и, наоборот, минимуму давления пара (рис. 59) соответствует максимум температур кипения (рис. 62).

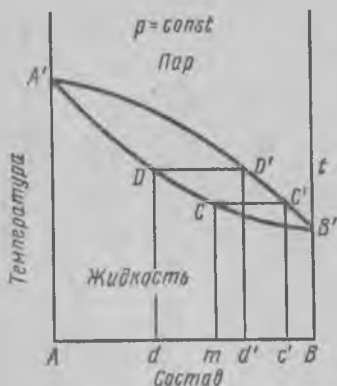


Рис. 63. Изменение состава паровой и жидкой фаз при однократной и фракционированной перегонке

отделять от жидкости, то при какой-либо температуре t состав жидкости D изображается точкой d , а состав пара D' точкой d' .

Если же пар непрерывно отделять от жидкости (конденсировать в холодильнике и собирать в приемнике), то состав жидкости в остатке будет характеризоваться точкой d (фракция, обогащенная компонен-

§ 10. Перегонка и ректификация. Для разделения летучих жидких смесей на чистые вещества используют однократную или многократную (фракционную) перегонку, или ректификацию:

Сущность однократной перегонки разберем на диаграмме N , t без экстремума (рис. 63). Если состав взятой смеси равен m , то кипение начнется при температуре C и состав первого пара будет C' . Так как при испарении жидкость обогащается компонентом A , ее температура кипения при дальнейшем нагревании будет повышаться; если пар не от-

том А), а состав конденсата — точкой, лежащей между c' и d' (фракция 2 обогащенная компонентом В). Если в данном процессе объем остатка брать достаточно большим, то значительного обогащения его компонентом А не происходит. Однако, продолжая перегонку с непрерывным отбором пара, можно, в конце концов, получить почти чистое вещество А в остатке, но в очень небольшом количестве. В отгоне же получается конденсат, состав которого близок к составу, соответствующему точке С.

Простая перегонка применяется, когда не требуется полного разделения смеси. Она возможна при большом различии между составами пара и жидкости (в этом случае компоненты смеси обычно сильно отличаются по температурам кипения).

Фракционная перегонка более эффективна. Ее проводят следующим образом. Перегонку не ведут до получения небольшого остатка, сильно обогащенного компонентом А, а прекращают, когда, например, температура достигнет точки t (рис. 63). При этом получают указанные выше фракции 1 и 2. Далее каждую фракцию вновь перегоняют аналогичным образом, в результате чего получают уже 4 фракции: одну, еще более обогащенную компонентом А (второй остаток); другую, еще более обогащенную компонентом В (второй конденсат) и две промежуточные.

Промежуточные фракции смешивают, полученные три жидкости опять разгоняют на фракции и т. д., под конец соединяют фракции с близким составом.

Можно, однако, соединить многочисленные операции в один непрерывно протекающий процесс испарения — конденсации. Такая непрерывная автоматизированная дробная перегонка называется *ректификацией*, а аппарат, в котором она производится, — *ректификационной колонной*. Пар, образующийся в кипятильнике колонны, последовательно проходит через ряд специальных устройств — «тарелок». На каждой тарелке А (рис. 64) пар пробулькивает через слой жидкости и несколько охлаждается. При этом часть менее летучего компонента конденсируется, а часть более летучего компонента переходит из жидкости в пар (смещения состава пара и жидкости показаны на диаграмме (рис. 64) стрелками; t — температура, устанавливающаяся на тарелке А). В результате пар попадает на следующую, верхнюю тарелку обогащенным более летучим компонентом. Жидкость, обогащенная менее летучим компонентом (флегма), последовательно минует нижние та-

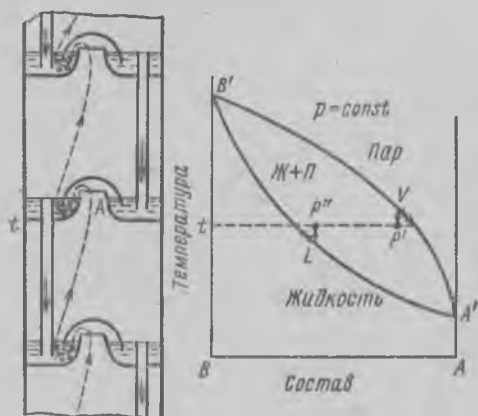


Рис. 64. Схема, поясняющая принцип работы ректификационной колонны

ректификационной колонны (кипятильник). Процесс отгонки более летучего компонента и образования флегмы происходит на каждой тарелке при разных температурах, которые задают в соответствии с диаграммой N, t . В конце концов, более летучий компонент в виде конденсата отбирается из верхней части колонны, а в кипятильнике собирается менее летучий компонент.

Полнота разделения смеси и чистота полученных компонентов зависят от разницы в составе жидкости и пара, от числа отдельных перегонок (т. е. числа тарелок), конструкция колонны и других факторов.

Разделение смеси на чистые компоненты удастся, если система не имеет экстремума. При фракционной перегонке азеотропов с максимумом на кривой кипения в отгоне получается один из чистых компонентов, а в остатке — азеотропная смесь. Примером может служить система $H_2O - HCl$. При перегонке водных растворов HCl в остатке получается раствор с 20, 22 вес. % HCl (азеотропная, далее не перегоняющаяся смесь, $t_{кип} = 108,58^\circ C$.)

Если на кривой кипения системы имеется минимум, то в остатке, наоборот, получается один из компонентов, а в отгоне — азеотропная смесь. Так, из слабых водных растворов этанола можно получить с помощью простой перегонки спирт с концентрацией не выше 95,59% ($t_{кип}$ азеотропа $78,15^\circ C$). Однако состав азеотропа изменяется при изменении внешнего давления. Например, при достаточно низком давлении фракционирование может дать чистый этанол.

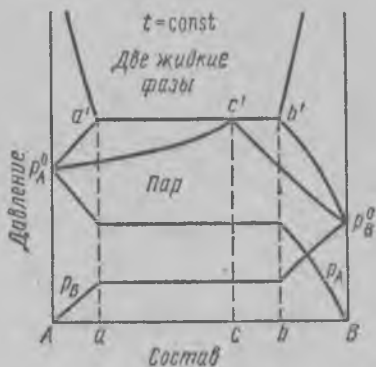


Рис. 65. Давление насыщенного пара над ограниченно растворимыми жидкостями

§ 11. Ограниченно растворимые летучие смеси. Перегонка с паром. Некоторые летучие жидкости, например вода и изобутанол, полностью растворимы друг в друге лишь в узкой области концентраций. За ее же пределами при смешении образуются два жидких слоя: раствор 1,

насыщенный в отношении одного компонента, и раствор 2, насыщенный другим компонентом. При $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$ равновесная система раствор 1 — раствор 2 — пар инвариантна ($C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$). Поэтому давление (или температура кипения), составы растворов 1, 2 и пара имеют определенное постоянное значение. Эта особенность трехфазного равновесия отражается на диаграммах состояния прямолинейным участком на кривой жидкости.

На рис. 65 в качестве примера показана изотермическая диаграмма N, p и зависимости парциальных давлений p_A, p_B от состава для

системы с азеотропом. На участках составов Aa и Bb образуются растворы В и А (раствор 1) и А в В (раствор 2) соответственно. Здесь система раствор — пар моновариантна, и каждому произвольно заданному внешнему давлению отвечают определенные составы раствора и пара; сопряженные точки составов фаз лежат на кривых жидкости и пара.

Инвариантному равновесию трех фаз отвечают точки, лежащие на участке $a'b'$ линии фиксированного общего давления: a' и b' — составов растворов 1 и 2; c' — состава c пара над растворами 1 и 2. В соответствии с правилом фаз давления p , p_A и p_B постоянны во всей области ab ограниченной растворимости и не зависят от содержания компонентов в системе, следовательно, от количеств растворов 1 и 2. Это означает, что температура кипения двухфазной жидкой смеси тоже будет постоянной, пока в процессе выкипания не исчезает один жидкий слой. Двухфазная смесь жидкостей, нераздельно кипящая при постоянной температуре, называется *гетероазеотропом*.

Диаграмма N, t (рис. 66) для рассмотренного случая имеет сходство с диаграммой плавкости системы, компоненты которой ограничено растворимы в твердом состоянии (см. стр. 170) и с диаграммой N, t системы, содержащей азеотроп с минимумом температуры кипения (см. стр. 188). На диаграмме кривые aa' и bb' — части полной кривой зависимости взаимной растворимости компонентов от температуры (кривая растворимости подробно будет рассмотрена в § 4 гл. XIII). Точки на пересечении изотерм с этими кривыми отвечают расслоению раствора 1 (или 2) на две жидкие фазы и указывают на их составы. Точка c' — температура кипения гетероазеотропной смеси, которая, испаряясь, дает пар состава c .

Кипение гетероазеотропа происходит при более низкой температуре, чем температуры кипения каждого компонента. Это понижение температуры кипения лежит в основе *перегонки с паром*, которая часто используется для дистилляции органических веществ с высокой температурой кипения и разлагающихся при нагревании. Если возможно, используют водяной пар, вводя его прямо в перегоняемое вещество, к которому добавлена вода. Тогда дистилляция происходит при температуре ниже 100°C . В приемнике конденсат расслаивается на воду и отогнанную жидкость (практически чистую, если вещество нерастворимо в воде, или азеотроп, как в рассмотренном выше случае). Далее органический слой отделяется и высушивается. Весовые количества воды и органического вещества в приемнике пропорциональны

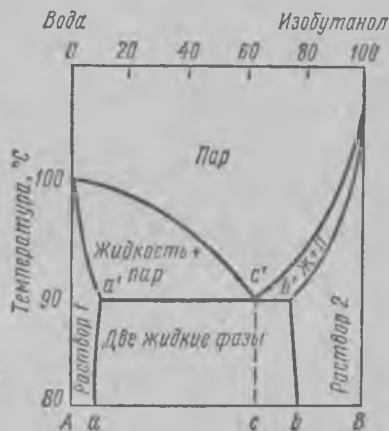


Рис. 66. Диаграмма состав — температура для двойной жидкой системы с ограниченной растворимостью компонентов

давлениям насыщенного пара и молекулярным массам компонентов

$$G_2/G_1 = (p_2^0/p_1^0) \cdot (M_2/M_1).$$

Этим соотношением определяется G_1/G_2 — *расходный коэффициент пара*.

ГЛАВА XIII

РАВНОВЕСИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ВЕЩЕСТВ

§ 1. Растворимость газов в жидкостях. Зависимость растворимости от давления. Растворимость измеряется концентрацией растворенного вещества в насыщенном растворе, т. е. при условии равновесия между раствором и растворяющимся веществом при данной температуре и данном давлении.

Газы в жидкостях растворяются ограниченно. Растворимость зависит как от их природы, так и от природы жидкости. Неполярные газы растворяются, как правило, лучше в неполярных растворителях, чем в полярных. При этом те из них растворяются больше, которые имеют высокую критическую температуру сжижения. На растворимость газов сильно влияют давление и температура. Зависимость растворимости от давления выражается законом Генри. Согласно уравнению (XII.7)

$$N_2 = \frac{1}{\kappa_2} p_2.$$

Таким образом, *при постоянной температуре концентрация газа в жидкости пропорциональна парциальному (или общему) давлению газа над раствором*.

В разбавленном растворе все выражения для концентрации пропорциональны друг другу. Поэтому в уравнение (XII.7) вместо мольной доли растворенного газа N_2 можно подставить процентную, молярную и другие концентрации. От способа выражения концентрации зависит лишь $1/\kappa_2$. Величина $1/\kappa_2$, кроме того, зависит от рода жидкости и газа, а также от температуры.

Так как давление газа пропорционально его концентрации C_r в газовой фазе, то закон Генри можно выразить другими соотношениями:

$$C/C_r = \kappa_r; \quad (\text{XIII.1})$$

$$v_r/v_{ж} = \kappa', \quad (\text{XIII.2})$$

где $v_{ж}$ — объем раствора; v_r — объем растворенного газа, приведенный к нормальным условиям; κ' — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом поглощения*.

Закон Генри и уравнения (XII.7), (XIII.1), (XIII.2) справедливы только для сильно разбавленных растворов газов, близких к идеальному состоянию. Так, мало растворимые газы подчиняются закону Генри даже при низких температурах и давлениях до $50540 \cdot 10^4$ Па (5 атм), но для умеренно растворимых газов, например CO_2 , постоян-

ство $\kappa_2 = p_2/N_2$ наблюдается только при повышенных температурах. В области высоких давлений и концентраций закон Генри выражается соотношением:

$$N_2 = \frac{1}{\kappa_2} f_2, \quad (\text{XIII.3})$$

где f_2 — летучесть газа.

Растворы, в которых изменяется химическое состояние газа, например, вследствие реакции с растворителем, ассоциации или диссоциации, не подчиняются закону Генри.

§ 2. Зависимость растворимости газа от температуры. В большинстве случаев растворение газа сопровождается выделением теплоты, освобождающейся при сольватации молекул газа молекулами растворителя. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье следует ожидать, что растворимость газа будет уменьшаться при нагревании и увеличиваться при охлаждении. Количественную зависимость между растворимостью и температурой можно вывести, применяя к растворенному компоненту 2 уравнение (IX.46): $G_2 = \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$ и уравнение Гиббса — Гельмгольца (VII.28) в виде: $\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_{p, N} = -\frac{H}{T^2}$ (состав раствора и давление постоянны). Продифференцируем уравнение (VII.28) по числу молей n_2 , помня о независимости дифференцирования от порядка:

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_{p, N_2} \right]_{p, T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial n_2} \right)_{p, T} \right]_{p, N_2} = \left(\frac{\partial (\mu_2/T)}{\partial T} \right)_{p, N_2} = -\frac{H_2}{T^2},$$

где $H_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{T, p}$. Подставляя μ_2 из (IX.46), находим:

$$\left[\frac{\partial (\mu_2^0/T)}{\partial T} \right]_{p, N_2} + R \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{p, N_2} = -\frac{H_2}{T^2}. \quad (\text{XIII.4})$$

Применяя (XIII.4) к чистому компоненту 2, энтальпия которого равна H_2^0 , устанавливаем, что первый член в (XIII.4) равен $-H_2^0/T^2$. Отсюда

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{p, N_2} = \frac{H_2^0 - H_2}{RT^2}. \quad (\text{XIII.5})$$

Для идеального раствора $a_2 = N_2$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T} \right)_{p, N_2} = 0. \quad (\text{XIII.6})$$

Таким образом, растворимость при разных температурах определяется величиной $H_2^0 - H_2$ — парциальной мольной теплотой растворения газа в насыщенном растворе.

§ 3. Растворимость твердых веществ в жидкостях. Растворимость твердых тел в жидкостях сильно зависит от их природы, природы растворителя и температуры. Вопрос о зависимости растворимости от физико-химических свойств компонентов находится сейчас в неудовлетворительном состоянии, что связано с отсутствием ясных и общих

представлений о молекулярных силах, действующих в растворах и определяющих растворимость, и с отсутствием универсальной теории жидкостей.

Если, однако, при растворении образуется идеальный или предельно разбавленный раствор, величина растворимости может быть предсказана термодинамически. Используя тот же метод, который применялся в предыдущем параграфе, получим уравнение:

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T} \right)_{p, N_2} = - \frac{\Delta H_{\text{раств}}}{RT^2}, \quad (\text{XIII.7})$$

где N_2 — растворимость твердого вещества, $\Delta H_{\text{раств}} = \bar{H}_2 - H_2^0$ — дифференциальная (парциальная) теплота растворения 1 моль твердого вещества в насыщенном растворе. Как и при рассмотрении растворимости газа, при выводе уравнения (XIII.7) принято, что: 1) в равновесии с насыщенным раствором находится чистая твердая фаза и химический потенциал твердого компонента 2 равен его химическому потенциалу в насыщенном растворе; 2) раствор ведет себя идеально и теплота растворения не зависит от состава.

Растворение твердого вещества в растворе можно представить протекающим в две стадии: 1) плавление твердого; 2) смешение жидкого вещества с идеальным раствором. В случае идеального раствора теплота второго процесса равна нулю. Если к процессу растворения применить закон Гесса, то $\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{пл}}^0$. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{p, N_2} = - \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{RT^2}. \quad (\text{XIII.8})$$

Уравнение (XIII.8) называется *уравнением Шредера*. Так как $\Delta H_{\text{пл}}^0 > 0$, то $\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} > 0$. Таким образом, идеальная растворимость твердого вещества увеличивается с ростом температуры.

Интегрирование уравнения (XIII.8) в пределах от 1 до N_2 и от $T_{\text{пл}}$ до T при $\Delta H_{\text{пл}}^0 = \text{const}$ приводит к выражению:

$$\lg N_2 = - \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0 (T_{\text{пл}} - T)}{2,303 RT_{\text{пл}} T}. \quad (\text{XIII.9})$$

Систему, в которой твердая чистая фаза находится в равновесии с насыщенным раствором, можно рассматривать с двух точек зрения. Если твердая фаза — компонент 2, выделившийся из раствора, в котором его содержание мало, то равновесная концентрация раствора является *растворимостью компонента 2* при данных T и p . Если твердая фаза — растворитель (компонент 1), выделившийся из раствора, в котором его концентрация относительно велика, то равновесная температура называется *точкой замерзания раствора* данного состава при данном давлении. Когда нет необходимости различать растворитель и растворенное вещество, обычно говорят о точке замерзания. Именно в этом смысле рассматривались точки ветвей ликвидуса на диаграммах плавкости систем, образованных нерастворимыми в твердом состоянии компонентами (гл. XI, § 4, 6, 7). Задавая значениями точки

замерзания растворов (расплавов) разных составов, по уравнению (XIII.9) можно вычислить концентрации N_2 и таким образом определить положение ветвей ликвидуса, являющихся одновременно кривыми растворимости одного компонента в другом.

Системы с идеальной растворимостью немногочисленны (например, бензол — дифенил). В неидеальных системах растворимость удовлетворительно подчиняется уравнению Шредера лишь в области составов, примыкающих к началу ветви ликвидуса. Расчет кривых растворимости можно произвести по уравнению:

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{p, N_2} = \frac{\Delta H_{\text{раств}}}{RT^2}. \quad (\text{XIII.10})$$

Однако для этого надо знать зависимость активности a_2 и $\Delta H_{\text{раств}}$ от состава. В большинстве случаев источником данных о растворимости твердых веществ являются экспериментальные диаграммы состав—температура плавления или кривые растворимости для ограниченной области концентраций.

Уравнение (XIII.10) показывает, что в неидеальных растворах растворимость может увеличиваться при понижении температуры в тех сравнительно редких случаях, когда теплота растворения отрицательна (т. е. $\Delta H_{\text{раств}} < 0$).

§ 4. Ограниченная растворимость двух жидкостей. В зависимости от своей природы жидкости в разных соотношениях смешиваются друг с другом — от практической нерастворимости в любых условиях до неограниченной взаимной растворимости. Рассмотрим случай ограниченной взаимной растворимости на примере двойной системы анилин—вода. Если при постоянной температуре путем длительного и энергичного встряхивания перемешать произвольные, но достаточно большие количества анилина и воды, получится неустойчивая эмульсия. С течением времени она расслаивается на два сопряженных раствора: верхний — насыщенный раствор анилина в воде и нижний — насыщенный раствор воды в анилине. При постоянной температуре оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, который (в известных пределах концентраций) не изменяется при добавлении новых порций анилина и воды, изменяются лишь относительные количества растворов.

Характерной особенностью подобного рода систем является изменение взаимной растворимости с изменением температуры. При этом часто ограниченная растворимость переходит в неограниченную. Этот переход у одних систем наблюдается при повышении температуры, а у других — при понижении температуры. Та температура, выше или ниже которой ограниченная растворимость переходит в неограниченную, называется соответственно *верхней* или *нижней критической температурой растворения* (КТР). Наличие верхней или нижней КТР зависит от знака изменения энтальпии образования раствора. Если, например, $\Delta H < 0$, то в соответствии с принципом Ле-Шателье растворимость будет увеличиваться при понижении температуры и система будет обладать нижней КТР.

Система анилин—вода обладает верхней КТР ($+168^{\circ}\text{C}$), поэтому при повышении температуры в водном слое растет концентрация анилина, а в анилиновом слое — концентрация воды. При 168°C составы обоих растворов сравниваются (51,4% воды и 48,6% анилина), граница раздела между растворами исчезает, и выше 168°C анилин и вода смешиваются друг с другом в любых соотношениях.

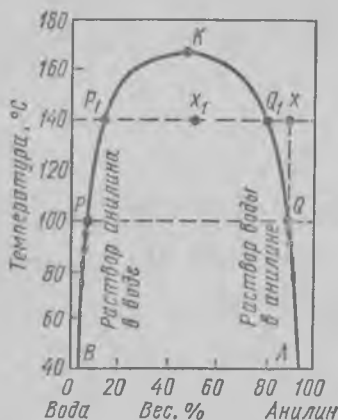
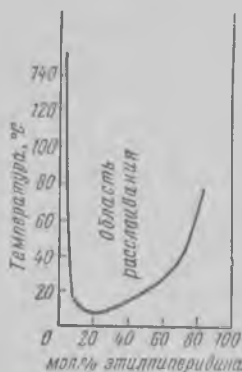


Рис. 67. Диаграмма взаимной растворимости воды и анилина

Зависимость составов сопряженных растворов от температуры образует *диаграмму растворимости* (рис. 67). Кривая АК представляет собой кривую растворимости воды в анилине; кривая ВК — кривую растворимости анилина в воде, обе кривые сходятся в точке К, отвечающей критической температуре растворения. Кривая АКВ называется *кривой расслоения**, так как она разделяет области существования гомогенных и гетерогенных систем. Любые точки, лежащие вне кривой АКВ, отвечают гомогенной системе, ненасыщенным раство-

рам компонентов. Если же фигуративная точка лежит внутри области расслаивания АКВА, то система состоит из двух слоев, составы которых определяются точками пересечения соответствующей изотермы (ноды) с кривой. Например, при 140°C смесь общего состава x однородна, но начинает распадаться на два слоя при охлаждении до 100°C ; составы первоначально образовавшихся насыщенных растворов будут отвечать точкам Q и P. При дальнейшем охлаждении составы обоих растворов изменяются по кривым растворимости (в направлении стрелок). При этом относительные количества растворов изменяются согласно правилу рычага. Если же при 140°C взять смесь общего состава x_1 , то она расслоится на насыщенные растворы с составами, соответствующими точкам Q_1 и P_1 . Расслоение можно вызвать, прибавляя к данному раствору при постоянной температуре один из компонентов. Так, можно при 140°C к раствору воды в анилине добавлять по каплям воду. Тогда точка, отображающая состав смеси, будет двигаться по линии xQ_1 . По достижении точки Q_1 раствор станет насыщен-

Рис. 68. Диаграмма взаимной растворимости воды и этилпиперидина



ным по отношению к воде и добавление лишней капли воды вызовет образование второй фазы — раствора анилина в воде. При дальнейшем добавлении воды меняются лишь относительные количества растворов.

* Другие названия: пограничная кривая, или бинодальная кривая.

На рис. 68 показана диаграмма растворимости системы, обладающей нижней КТР. Следует иметь в виду, что в некоторых случаях достижению нижней КТР мешает замерзание одной из жидкостей, а достижению верхней КТР препятствует переход в критическое состояние одного из компонентов. Такова, например, система этиловый эфир — вода.

Первые подробные исследования ограниченной растворимости жидкостей и открытие критической температуры растворения принадлежат В. Ф. Алексеєву (1875—1886).

§ 5. Ограниченная растворимость в тройных жидких системах. При добавлении третьего вещества растворимость двух ограниченно смешивающихся жидкостей может заметно изменяться. Для общего ознакомления с такими системами допустим, что все три компонента жидкие и что при их смешивании не происходит химической реакции или образования твердых молекулярных соединений. Тогда изотермическая диаграмма растворимости имеет вид, изображенный на рис. 69.

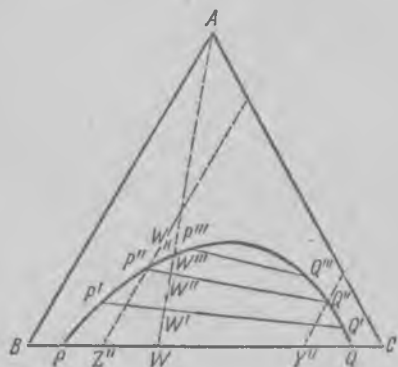


Рис. 69. Диаграмма взаимной растворимости трех жидких компонентов

Как обычно точки A , B , C соответствуют чистым компонентам. Поскольку каждая сторона треугольника Гиббса соответствует двойным системам, то из рисунка видно, что компоненты A и B , так же как A и C , полностью смешиваются, а компоненты B и C имеют ограниченную растворимость. Все двойные системы веществ B и C , состав которых заключен между точками P и Q , расслаиваются на две фазы с составами, отвечающими точкам P и Q . Кривая $PP'P''...Q''Q'Q'$ называется *изотермой растворимости*, или *кривой растворимости*. В пределах области составов, ограниченных этой кривой и соответствующим отрезком стороны треугольника (на рис. 69 отрезок PQ), трехкомпонентная система гетерогенна; в остальной части диаграммы система гомогенна. В гетерогенной области любая система будет разделяться на две сосуществующие жидкие фазы, составы которых изображаются точками, лежащими на кривой растворимости. Линия, соединяющая эти точки, называется *линией сопряжения*, или *нодой* (например, $P'Q'$ на рис. 69). В отличие от диаграмм растворимости для двойных систем (см. рис. 67), где линии сопряжения (изотермы) параллельны друг другу, на тройной диаграмме эти линии, как правило, негоризонтальны. Наклон их зависит от того, насколько неодинаково растворяется в двух жидких фазах третье вещество.

Рассмотрим систему, общий состав которой задан точкой W . Эта смесь состоит из двух равновесных фаз, состав которых соответствует P и Q на диаграмме. Отрезки WQ и WP по правилу рычага пропорцио-

нальны количествам сопряженных фаз P и Q . При медленном добавлении компонента A к системе (фигуративная точка перемещается вверх по линии WA) взаимная растворимость жидкостей B и C изменяется, одновременно изменяется и отношение весовых количеств фаз $g_Q : g_P$, о чем можно судить по величинам отрезков WQ и WP на линиях сопряжения. Количество одной из фаз (в данном случае Q) при этом уменьшается. Уменьшение идет до тех пор, пока при некотором достаточно большом содержании компонента A не исчезнет фаза Q с высокой концентрацией компонента C . При этом система станет гомогенной (точка насыщения W_n на кривой растворимости). Если исходить из большого числа гетерогенных двойных систем, расположенных между P и Q , то аналогичным путем можно найти другие точки насыщения и определить положение всей кривой растворимости и области расщепления.

§ 6. Закон распределения. Коэффициентом распределения K_i одного из компонентов i двухфазной трехкомпонентной системы называется отношение концентраций этого третьего компонента (i) в обеих фазах. Концентрация может быть выражена в объемных, весовых или молярных единицах, причем для каждого случая значения будут различны.

Как видно из рис. 69 коэффициент распределения компонента A между фазами P и Q выражается отношением:

$$K_A = \frac{\text{концентрация } A \text{ в фазе } Q}{\text{концентрация } A \text{ в фазе } P} = \frac{Q''y''}{P''z''}.$$

Можно взять и обратное отношение K_A^* , которое тоже называется коэффициентом распределения ($K_A^* = 1/K_A$).

В тройной системе рассмотренного выше типа, где взаимная растворимость жидкостей изменяется в зависимости от состава, коэффициент распределения обычно не имеет постоянного значения, он тоже зависит от состава фаз. Но если третий компонент образует с равновесными фазами идеальные растворы и не вызывает изменения взаимной растворимости жидкостей, то коэффициент распределения при постоянной температуре есть величина постоянная. Эта формулировка выражает сущность закона распределения. Поскольку растворимость веществ зависит от температуры, то и коэффициент распределения зависит от температуры; он не зависит от относительного количества жидких фаз.

Закон распределения вытекает из следующих термодинамических условий. Распределение третьего компонента между двумя нерастворимыми или ограниченно растворимыми жидкостями заканчивается при достижении равенства $\mu_3' = \mu_3''$ химических потенциалов этого компонента в обеих фазах. Химический потенциал вещества в растворе может выражаться формулой (VII.54): $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$. Следовательно, для идеальных растворов третьего компонента в первой и второй фазах можно написать:

$$\mu_3' + RT \ln N_3' = \mu_3'' + RT \ln N_3''.$$

где N_3^+ и N_3^- — молярные доли третьего компонента в первой и второй фазах. После преобразования получаем:

$$\ln \frac{N_3^+}{N_3^-} = \frac{\mu_3^+ - \mu_3^-}{RT} = \ln K = \text{const}; \quad (\text{XIII.11})$$

$$\frac{N_3^+}{N_3^-} = K.$$

При постоянной температуре отношение $N_3^+/N_3^- = K$ (т. е. коэффициент распределения) есть величина постоянная.

Для неидеальных растворов $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, поэтому

$$K = \frac{a_3^+}{a_3^-} = \text{const}. \quad (\text{XIII.12})$$

При ассоциации, диссоциации или химическом взаимодействии третьего компонента хотя бы в одной из фаз наблюдаются значительные отклонения от закона распределения (непостоянство K). Экспериментальное изучение характера этих отклонений позволяет находить степень ассоциации или диссоциации растворенного вещества, его активность в том или ином растворителе, константу равновесия реакции, протекающей в одной из фаз и т. д.

§ 7. Экстрагирование. Коэффициент распределения является величиной, без знания которой невозможно точное решение разнообразных задач, связанных с извлечением (экстрагированием) вещества из раствора. *Экстракцией* называется физический процесс разделения гомогенной смеси (раствора) двух или более веществ на ее компоненты с помощью вспомогательного растворителя (экстрагента), добавление которого вызывает расслаивание раствора. Растворитель выбирается с таким расчетом, чтобы он по возможности не смешивался с исходным раствором, но в то же время растворял намеченный к выделению компонент. В соответствии с законом распределения переход этого компонента во вторую жидкую фазу будет тем полнее, чем больше коэффициент распределения отличается от единицы*.

Например, коэффициент распределения иода между четыреххлористым углеродом и водой равен 85,5 (при 25° С). Следовательно, после добавления четыреххлористого углерода в раствор иода в воде, перемешивания и разделения фаз после отстаивания иод с большой полнотой перейдет из воды в четыреххлористый углерод. При этом другая фаза обогащается водой. Полноту разделения фаз можно увеличить, если имеющийся запас растворителя использовать не сразу, а по частям. Пусть в V м³ водного раствора находится g_0 кг иода, который надо извлечь порциями (v м³) четыреххлористого углерода. Исходя из закона распределения, можно установить, что после однократного экстрагирования количество извлеченного иода $g_1 = \frac{g_0 V}{Kv + V}$ кг, а

* В экстракционных процессах, коэффициентом распределения обычно пазывают отношение концентрации извлекаемого компонента в фазе, образованной растворителем (фаза экстракта), к концентрации того же компонента в исходной фазе (фаза raffinata).

после n -го экстрагирования $g = g_0 \left[1 - \left(\frac{V}{Kv + V} \right)^n \right]$ кг, т. е. значительно больше.

Так, например, если $V = 1 \text{ м}^3$, $v = 1 \text{ м}^3$ и $K = 85,5$, то при однократной экстракции всем запасом CCl_4 извлекается $g_1 = g_0 \frac{1}{85,5 + 1} = 0,0115 \text{ кг}$ иода, а при десятикратной экстракции порциями растворителя по $0,1 \text{ м}^3$ извлекается $g = g_0 (1 - 0,0115^{10}) \approx g_0 \text{ кг}$, т. е. почти все количество иода.

Описанный случай экстракции вещества жидкостью из жидкости называется *жидкостной экстракцией*. Смесь, подлежащая экстракции, может быть не только жидкой, но газообразной или твердой. Экстракцию газа жидкостью называют *физической абсорбцией*, а экстракцию твердого вещества жидкостью — *выщелачиванием*.

Г Л А В А XIV

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

В конце прошлого века Рауль, Вант-Гофф, Аррениус установили законы, связывающие концентрацию раствора нелетучего вещества с такими его свойствами, как осмос, понижение давления пара растворителя, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения. Эти свойства зависят только от количества частиц растворенного вещества, но не от его природы, они называются *коллигативными свойствами*. Растворы, подчиняющиеся закону Рауля и Вант-Гоффа, часто называются идеальными растворами. Это — сильно разбавленные (теоретически — предельно разбавленные) растворы неэлектролитов с мольной долей $N_2 < 0,005$. Теория идеальных растворов отличается простотой, так как молекулы компонентов раствора никак не взаимодействуют друг с другом. Изучение предельно разбавленных растворов так же необходимо, как, например, изучение идеальных газов. Свойства этих растворов используются для определения молекулярной массы растворенного вещества, активности и коэффициента активности.

§ 1. Осмос и осмотическое давление. В растворе молекулы растворителя и растворенного вещества находятся в состоянии беспорядочного теплового движения, и в результате взаимной диффузии происходит процесс выравнивания концентрации в объеме раствора. Если же создать условия для одностороннего движения молекул растворителя, то в растворе возникает особого рода давление, называемое осмотическим давлением.

Осмотическое давление определяется в осмометрах. Основной частью осмометра (рис. 70) является полупроницаемая перегородка A из материала, способного пропускать только молекулы растворителя, но не растворенного вещества (целлофан, коллодиевые пленки, осадок

железистосинеродистой меди в порах неглазурованного фарфора и др.). По одну сторону перегородки находятся ячейка с раствором, а по другую сторону — с чистым растворителем (или менее концентрированным раствором).

Вследствие диффузии растворитель проникает через полупроницаемую перегородку в обе стороны, но сначала быстрее в ячейку с раствором, чем обратно. В результате со стороны раствора на поршень *P* действует возрастающее давление, поршень смещается вверх. Однако, движение поршня и переход растворителя в раствор можно задерживать посредством наложения такого внешнего давления, которое удерживает поршень в первоначальном положении (уровень растворителя в трубке *Б* в этот момент тоже должен быть первоначальным). Описанное явление самопроизвольного перехода растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой, называется *осмосом*. Механическое давление, которое надо приложить к раствору, чтобы задержать осмос, называется *осмотическим давлением*. Осмотическое давление раствора не зависит от мембраны, если она действительно полупроницаема. Полупроницаемая мембрана является лишь средством, которое позволяет заметить это различие. Таким образом, это давление можно рассматривать как меру различия в природе растворителя и раствора. Осмотическое давление зависит от концентрации и может быть очень большим. Так, 6%-ный раствор сахара имеет осмотическое давление $6,06 \cdot 10^4$ Па (0,6 атм); морская вода — $2,83 \cdot 10^6$ Па (28 атм), а рассолы некоторых самоосадочных озер — более $2,02 \cdot 10^7$ Па (200 атм).



Рис. 70. Осмометр

§ 2. Законы осмотического давления. Осмометрия. Осмос играет важную регулирующую роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Клеточные соки имеют низкую концентрацию солей, поэтому вначале огромное число измерений осмотического давления относилось к разбавленным водным растворам неэлектролитов. В 1887 г., применив для обобщения результатов измерений термодинамику и молекулярно-кинетическую теорию, Вант-Гофф пришел к выводу, что между состоянием вещества в очень сильно разбавленном растворе и газовым состоянием того же вещества имеется формальное количественное сходство, несмотря на то что характер движения молекул растворенного вещества в жидкости отличается от движения молекул газа. В частности, Вант-Гофф показал, что: 1) при постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально концентрации или обратно пропорционально молярному объему растворенного вещества (аналогия с законом Бойля); 2) при данной концентрации осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре (аналогия с законом Гей-Люссака); 3) при одинаковой температуре

и одинаковой концентрации разные вещества имеют одно и то же осмотическое давление (аналогия с законом Авогадро).

Таким образом, осмотическое давление разбавленных растворов подчиняется законам для идеальных газов, и уравнение состояния этих растворов выражается *уравнением Вант-Гоффа*:

$$\Pi = \frac{n_2}{v} RT = CRT, \quad (\text{XIV.1})$$

которое по форме совпадает с уравнением Клапейрона—Менделеева *. В уравнении (XIV.1) Π — осмотическое давление раствора; n_2 — число молей растворенного вещества; C — молярная концентрация растворенного вещества; T — абсолютная температура; R — универсальная постоянная, не зависящая от рода растворителя и растворенного вещества и численно равная газовой постоянной (8,314 Дж/(моль·К, или 0,0831 л·атм/моль·град).

В гл. XV, § 4 будет показано термодинамическим путем, что уравнению (XIV.1) строго подчиняются предельно разбавленные растворы, поэтому оно соблюдается тем точнее, чем ниже концентрация C . Для большинства растворов неэлектролитов уравнение удовлетворительно соблюдается при концентрациях не выше $1 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³. При более высоких концентрациях наблюдаются заметные отклонения от постоянства Π/C при $T = \text{const}$.

Уравнение (XIV.1) используется в *осмометрии* для определения молекулярной массы различных неэлектролитов, в том числе высокомолекулярных соединений. В этом случае концентрация C заменяется на моляльность $m_2 = g_2/1000/M_2g_1$, после чего можно написать:

$$\frac{1}{M_2} = \frac{\Pi}{RT} \frac{g_1}{g_2 1000}. \quad (\text{XIV.2})$$

Обычно измеряют Π при нескольких значениях $C' = g_1/g_2 1000$ и затем графической экстраполяцией определяют предельную величину $(\Pi/C')_{C' \rightarrow 0}$, которую подставляют в уравнение (XIV.2) для определения M_2 .

§ 3. Давление насыщенного пара растворителя над раствором. Если к чистому растворителю добавить постороннее нелетучее вещество, то давление пара растворителя над раствором станет ниже, чем над чистым растворителем.

Представим себе замкнутый, полностью эвакуированный сосуд, разделенный точно пополам полупроницаемой перегородкой B (рис. 71). Пусть перегородка не доходит до верхней стенки сосуда и отделяет чистый растворитель от раствора. Раствор и растворитель имеют постоянную и одинаковую температуру. Благодаря осмосу уровень раствора установится выше уровня чистого растворителя. Давление пара растворителя на уровне AB для обеих жидкостей не может быть разным, иначе система не находилась бы в равновесии и растворитель

* Не нужно забывать, что осмотическое давление имеет совершенно иную природу, чем давление газа.

переходил бы из одной половины сосуда в другую. Ясно, что давление насыщенного пара p над раствором будет меньше давления пара чистого растворителя p^0 на величину веса столба паров растворителя высотой h . Высота h зависит от величины осмотического давления, а последняя — от концентрации раствора, поэтому и понижение давления насыщенного пара растворителя $\Delta p = p^0 - p$ будет тем больше, чем выше концентрация C растворенного вещества, т. е. $p^0 - p = \beta c$, где β — коэффициент пропорциональности. Если в качестве концентрации выбрать мольную долю растворенного вещества N_2 , то β будет иметь смысл давления насыщенного пара над чистым растворителем $\beta = p^0$ и тогда:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = N_2. \quad (\text{XIV.3})$$

Величина $\frac{p^0 - p}{p^0}$ называется *относительным понижением давления насыщенного пара*, а уравнение (XIV.3) применительно к рассматриваемому типу растворов выражает *закон Рауля*, из которого следует, что *при постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором нелетучего вещества независимо от природы растворителя и температуры равно мольной доле растворенного вещества*.

Закон Рауля вполне справедлив для предельно разбавленных растворов неэлектролитов. Как правило, по мере повышения концентрации возникают отклонения от него, различающиеся как по величине, так и по знаку. Разбавленные растворы электролитов, независимо от концентрации, обнаруживают систематические отклонения в сторону увеличения Δp . Эти отклонения, так же как аналогичные отклонения от законов осмотического давления, объясняются электролитической диссоциацией растворенного вещества.

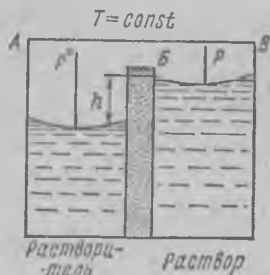


Рис. 71. Связь осмотического давления с давлением насыщенного пара

§ 4. Температуры замерзания и кипения разбавленных растворов. Понижение давления насыщенного пара влечет за собой понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

Рассмотрим диаграмму T, p (рис. 72). Кривая AB выражает зависимость давления насыщенного пара над чистым жидким растворителем от температуры; кривая AC — такую же зависимость давления насыщенного пара над чистым твердым растворителем. Температурой замерзания чистой жидкости является та строго постоянная температура, при которой кристаллы находятся в равновесии с жидкостью, т. е. имеют такое же давление насыщенного пара, как и жидкость. На рис. 72 температуре замерзания чистого растворителя соответствует точка A . Кривые $A'B'$, $A''B''$ представляют зависимость давления

насыщенного пара от температуры над растворами различной концентрации. В соответствии с законом Рауля эти кривые расположены тем ниже кривой AB , чем выше концентрация растворов.

В отличие от чистого растворителя раствор не отвердевает целиком при постоянной температуре; полная кристаллизация раствора происходит в некотором интервале температур. Поэтому температурой замерзания раствора считают ту температуру,

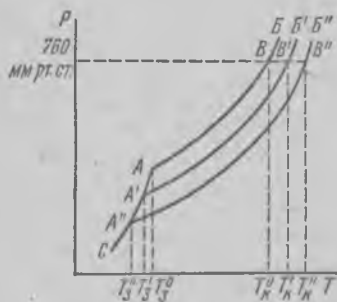


Рис. 72. Зависимость давления насыщенного пара над разбавленными растворами различной концентрации от температуры; понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов

замерзания раствора считают ту температуру, при которой в процессе охлаждения начинают выделяться первые кристаллы чистого растворителя. Этой температуре также отвечает равенство давлений насыщенного пара над жидким раствором и над кристаллами растворителя. Следовательно, температурами замерзания растворов разных составов будут точки A' , A'' . Из рис. 72 можно заключить, что растворы должны замерзать при более низких температурах, чем чистый растворитель. Это явление еще в 1755 г. наблюдал М. В. Ломоносов. Оно подтверждается термодинамическим анализом (см. гл. XV, § 6).

В 1882 г. Рауль опытным путем нашел, что в достаточно разбавленных растворах разность между температурами замерзания чистого растворителя T_3^0 и раствора T_3 пропорциональна понижению давления пара p , следовательно, пропорциональна концентрации растворенного вещества в растворе:

$$\Delta T_3 = K_k m \quad \text{или} \quad \Delta T_3 = K_k \frac{g_2 1000}{M_2 g_1} \quad (\text{XIV.4})$$

где $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$ — величина, называемая [понижением температуры замерзания, или криоскопической депрессией]; m — моляльность раствора. Коэффициент пропорциональности K_k — постоянная величина, характеризующая природу растворителя, не зависит от природы растворенного неэлектролита. Он называется криоскопической постоянной. Термодинамическим путем (гл. XV, § 6) доказывается, что

$$K_k = \frac{R (T_3^0)^2}{1000 l},$$

где T_3^0 — температура замерзания растворителя, K ; l — удельная теплота плавления растворителя.

Температурой кипения чистой жидкости или раствора называется та температура, при которой давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Пусть внешнее давление равно 760 мм рт. ст. Тогда на графике T, p (рис. 72) точки пересечения кривых давлений насыщенного пара изобарой $p = 760$ мм рт. ст. будут температурами кипения чистого растворителя (точка B) и растворов разных концентраций (точки B' , B''). Как видно, растворы должны кипеть по

сравнению с чистым растворителем при более высокой температуре, так как она зависит от концентрации компонентов. Опытным путем и теоретически (см. гл. XV, § 5) установлено, что в достаточно разбавленных растворах повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, концентрации раствора:

$$\Delta T_K = T_K - T_K^0 = E m \quad \text{или} \quad \Delta T_K = E \frac{g_2^{1000}}{M_{221}}. \quad (\text{XIV.5})$$

Коэффициент пропорциональности E называется *эбулиоскопической постоянной*, или *молекулярным повышением температуры кипения*, поскольку $E = \Delta T_K$ при $m = 1$. Равенство $E = \Delta T_K$, строго говоря, справедливо, если при $m = 1$ раствор является идеальным. Но так как при $m = 1$ раствор неидеален, то может быть, что $E \neq \Delta T_K$. Обычно, E определяют экстраполяцией на нулевую концентрацию отношения $\frac{(\Delta T_K)_{\text{опыт}}}{m}$. В качестве растворенного выбирают вещество, не взаимодействующее с растворителем. Эбулиоскопическую постоянную можно также вычислить, пользуясь следующим термодинамическим соотношением:

$$E = \frac{R (T_K^0)^2}{1000l},$$

где T_K^0 — температура кипения чистого растворителя, K ; l — его удельная теплота испарения. Отсюда видно, что коэффициент E характеризует только природу растворителя и не зависит от природы растворенного вещества, если его молекулы в растворе не диссоциируют на ионы и не ассоциируются.

Уравнения (XIV.4) и (XIV.5) вполне справедливы для бесконечно разбавленных растворов неэлектролитов. Растворы электролитов вследствие диссоциации растворенного вещества дают систематические отклонения, всегда показывая на опыте большее понижение температуры замерзания и большее повышение температуры кипения, чем рассчитанное по указанным формулам. Поэтому в (XIV.4) и (XIV.5) вносят поправку — коэффициент i , который равен:

$$i = \frac{(\Delta T_3)_{\text{опыт}}}{(\Delta T_3)_{\text{теор}}} \quad \text{или} \quad i = \frac{(\Delta T_K)_{\text{опыт}}}{(\Delta T_K)_{\text{теор}}},$$

причем $i > 1$. Если молекулы растворенного вещества ассоциируются, то $(\Delta T_3)_{\text{опыт}} < (\Delta T_3)_{\text{теор}}$ и $i < 1$. Коэффициент i называется *изотоническим коэффициентом*.

Определение i облегчает решение ряда физико-химических вопросов: выяснение молекулярного состояния растворенного вещества, природы различных электролитических реакций, определение степени и константы диссоциации слабых электролитов и т. д. Например, в водных растворах тетраборатов калия и натрия с молярностью от 0,04 до 0,01 коэффициент i колеблется от 5,4 до 6,6. Это указывает на то, что гидролиз тетраборатов протекает с образованием 6 частиц. Следовательно, реакцию гидролиза можно представить уравнением:



§ 5. Криоскопия и эбулиоскопия. Зависимости (XIV.4) и (XIV.5) удобно использовать для определения молекулярной массы M_2 растворенного вещества. Для проведения опыта выбирают подходящий растворитель с известной криоскопической или эбулиоскопической постоянной, далее из навесок g_1 и g_2 приготавливают раствор не слишком большой концентрации (не более $\approx 0,5 m$) и точно измеряют понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения. Метод определения молекулярной массы по понижению точки замерзания называется *криоскопией*, а метод, основанный на измерении повышения температуры кипения, — *эбулиоскопией*. В обычной практике криоскопией пользуются более охотно, чем эбулиоскопией, так как гораздо легче точно измерить понижение температуры замерзания, чем повышение температуры кипения.

Криоскопическими растворителями могут быть любые чистые вещества. На практике, однако, ограничиваются теми из них, которые растворяют не слишком малые количества исследуемого вещества при температуре замерзания раствора (вода, серная кислота, бензол, анилин, циклогексанол и др.). При этом растворитель не должен ионизировать растворенное вещество, реагировать с ним и образовывать твердые растворы при кристаллизации. Если последние все же образуются, то следует использовать теоретически обоснованное уравнение

$$\Delta T_K = K_K (1 - z) m,$$

где z — отношение мольной доли растворенного вещества 2 в твердой фазе к мольной доле растворенного вещества 2 в растворе. Когда твердая фаза — чистый растворитель, $z = 1$; в случае выделения твердых растворов z может быть больше единицы или меньше единицы.

ГЛАВА XV

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

§ 1. Зависимость химического потенциала компонента раствора от температуры и давления. Химический потенциал i -го компонента в бинарном растворе определяется как производная от общего изобарно-изотермического потенциала раствора G по числу молей n_i при условии постоянства T , p и числа молей другого компонента. Так, для растворителя 1 $\mu_1 = (dG/dn_1)_{T, p, n_2}$. Зависимость μ_1 одновременно от T и p найдем следующим путем.

Сначала продифференцируем μ_1 по температуре, учитывая в последующих преобразованиях, что дифференцирование функции по нескольким переменным не зависит от порядка и что $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N} = -S$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{p, N_2} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_2}\right]_{p, N_2} = \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N_2}\right]_{T, p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_2} = -\bar{S}_1, \end{aligned} \quad (\text{XV.1})$$

где \bar{S}_1 — парциальная мольная энтропия растворителя в растворе. Далее продифференцируем μ_1 по давлению, учитывая, что $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N} = v$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_{T, N_2} &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_2}\right]_{T, N_2} = \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N_2}\right]_{T, p, n_2} = \left(\frac{\partial v}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_2} = \bar{v}_1, \end{aligned} \quad (\text{XV.2})$$

где \bar{v}_1 — парциальный мольный объем растворителя в растворе.

Теперь, рассматривая T , p и N_2 как независимые переменные, напишем

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{p, N_2} dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_{T, N_2} dp + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2}\right)_{T, p} dN_2.$$

Или, используя уравнения (XV.1) и (XV.2),

$$d\mu_1 = -\bar{S}_1 dT + \bar{v}_1 dp + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2}\right)_{T, p} dN_2. \quad (\text{XV.3})$$

Если состав фиксирован, т. е. $dN_2 = 0$, то

$$d\mu_1 = -\bar{S}_1 dT + \bar{v}_1 dp. \quad (\text{XV.4})$$

Уравнения (XV.3) и (XV.4) играют большую роль при рассмотрении равновесий между раствором и его паром, раствором и кристаллами растворителя и т. д.

§ 2. Кривая давления пара раствора. Если взять раствор данной концентрации, например 0,01 М раствор сахара в воде, и измерить давление пара при разных температурах, то получится кривая того же вида, как для чистого растворителя, но расположенная ниже (см. рис. 72). Этот факт объясняется термодинамическими причинами.

Будем для простоты считать, что растворенное вещество 2 нелетуче. Равновесию раствора с его паром отвечает условие (VII.41), которое запишем в виде:

$$(d\mu_1)_{p, p} = (d\mu_1)_{\text{пар}}. \quad (\text{XV.5})$$

Используя (XV.4) для $d\mu_1$, получим:

$$(\bar{S}_{1, \text{пар}} - \bar{S}_{1, p-p}) dT = (\bar{v}_{1, \text{пар}} - \bar{v}_{1, p-p}) dp. \quad (\text{XV.6})$$

Теперь продифференцируем соотношение (VII.7): $G = H - TS$ по n_1 ($T = \text{const}$); в итоге будем иметь:

$$\mu_1 = \bar{H}_1 - T\bar{S}_1. \quad (\text{XV.7})$$

Применим уравнение (XV.7) к раствору и его пару (пар растворителя):

$$T(\bar{S}_{1, \text{пар}} - \bar{S}_{1, p-p}) = (\bar{H}_{1, \text{пар}} - \bar{H}_{1, p-p}) - (\mu_{1, \text{пар}} - \mu_{1, p-p}).$$

При равновесии последний член справа равен нулю, поэтому

$$(\bar{S}_{1, \text{пар}} - \bar{S}_{1, p-p}) = \frac{\bar{H}_{1, \text{пар}} - \bar{H}_{1, p-p}}{T} = \frac{\Delta \bar{H}_1}{T},$$

где $\Delta \bar{H}_1$ — теплота испарения растворителя из раствора. Подстановка в уравнение (XV.6) дает:

$$\frac{\Delta \bar{H}_1}{T} dT = (\bar{v}_{1, \text{пар}} - \bar{v}_{1, \text{р-р}}) dp.$$

Если принять во внимание, что $\bar{v}_{1, \text{р-р}} \ll \bar{v}_{1, \text{пар}}$ и что пар идеален: $\bar{v}_{1, \text{пар}} = RT/p_1$ (p_1 — давление пара растворителя над раствором), то

$$\frac{d \ln p_1}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_1}{RT^2}. \quad (\text{XV.8})$$

Уравнение (XV.8) аналогично зависимости (X.5) давления пара чистого растворителя от температуры. Его интегрирование дает уравнение:

$$\ln p_1 = -\frac{\Delta \bar{H}_1}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_1^0}{R}, \quad (\text{XV.9})$$

подобное уравнению (X.7) для чистой жидкости.

Величина $\Delta \bar{H}_1$ не очень сильно изменяется при изменении состава, а для идеальных растворов она вообще не изменяется. Таким образом, кривая давления пара над раствором будет иметь тот же вид, как для чистой жидкости. Ее расположение ниже кривой давления пара растворителя обусловлено тем, что $\Delta \bar{S}_1^0$ — стандартная энтропия испарения растворителя из раствора — меньше энтропии испарения чистого растворителя $\Delta \bar{S}_1^0$. В свою очередь, соотношение $\Delta \bar{S}_1^0 < \Delta \bar{S}_1^0$ объясняется большей термодинамической вероятностью состояния W растворителя в растворе (число положений молекул растворителя в растворе, вследствие большего объема, предоставленного им для движения, увеличено по сравнению с чистым растворителем, поэтому больше W).

Из того, что давление пара над растворителем больше, чем над раствором, вытекает явление *изотермического перехода (перегонки) растворителя в раствор* и постоянное разбавление раствора (в условиях, когда растворитель и раствор находятся в отдельных стаканах в закрытом сосуде).

§ 3. Активность растворителя и растворенного вещества в растворах нелетучих веществ. Из предыдущего видно, что термодинамические свойства предельно разбавленных и идеальных растворов определяются только концентрацией. Но в реальных растворах свойства зависят также и от природы компонентов, от характера и интенсивности межмолекулярного взаимодействия в растворе. Результат этого взаимодействия формально равнозначен некоторому изменению концентрации веществ, что приводит к несовпадению свойств, рассчитанных по уравнениям Генри, Вант-Гоффа, Рауля, с фактически наблюдаемыми. Использование термодинамической активности вместо концентрации позволяет объединить все отклонения от идеального поведения и связать разные свойства растворов друг с другом на базе уравнений для идеальных и предельно разбавленных растворов. Но в таком случае важнейшей задачей термодинамики реальных растворов становится вычисление активности или коэффициента активности. Так как теоретические расчеты активности возможны не всегда, то

обычно активность находят из опытных данных путем сопоставления тех термодинамических свойств реальных и идеальных растворов, которые наиболее просто и точно измеряются, например, понижение точки замерзания, давление пара раствора, электродвижущие силы (для растворов электролитов) и т. д. При этом возникает необходимость отнесения активности к некоторому стандартному состоянию, иначе расчетные уравнения усложняются и становятся неудобными.

Активность растворителя. Связь между химическим потенциалом растворителя μ_1 , его мольной долей, активностью и коэффициентом активности при постоянной температуре выражается уравнением:

$$\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \ln a_1 = RT \ln \gamma_N N_1,$$

где μ_1° — химический потенциал растворителя в стандартном состоянии.

Если растворено нелетучее вещество, то для определения активности a_1 растворителя удобно выбирать первое стандартное состояние, т. е. полагать $a_1 = 1$ и $\gamma_N = 1$ для чистого растворителя, находящегося в растворе при данной температуре и давлении 1 атм. В этом стандартном состоянии химический потенциал растворителя в растворе равен химическому потенциалу чистого растворителя $\mu_1 = \mu_1^\circ$. Разность $\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \ln a_1$ представляет собой то изменение энергии, которое вызывается добавлением 1 моль растворителя к раствору с активностью a_1 . Так как $a_1 < 1$, величина $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_1^\circ$ отрицательна; отрицательное значение $\Delta\mu$ отражает стремление раствора к разбавлению, когда он контактирует с растворителем через паровую фазу, т. е. посредством изотермической перегонки растворителя.

Активность растворенного вещества. В данном случае термодинамическое состояние растворенного вещества выражается уравнением

$$\mu_2 - \mu_2^\circ = RT \ln a_2 = RT \ln \gamma_N N_2.$$

Если растворено твердое вещество, для определения его активности a_2 удобно использовать так называемое *второе стандартное состояние* — состояние гипотетического раствора с концентрацией N_2 , бесконечно мало отличающейся от единицы. Во втором стандартном состоянии летучесть растворенного f_2° равна коэффициенту Генри K_2 для этого вещества в предельно разбавленном растворе.

Чтобы произвести вычисление a_2 из экспериментальных данных согласно определению $a_2 = f_2/f_2^\circ = f_2/K_2$, необходимо постулировать:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \gamma_2^\circ = \lim_{N_2 \rightarrow 0} a_2/N_2 = a^*/N_2^\circ = 1,$$

т. е. равенство активности и концентрации в стандартном состоянии. Таким образом, уравнение для химического потенциала растворенного вещества запишется в виде:

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ'} + RT \ln a_2 = \mu_2^{\circ'} + RT \ln \gamma_N N_2,$$

где $\mu_2^{\circ'}$ относится к выбранному стандартному состоянию. Нахождение активности растворителя из давле-

ния его пара над раствором. Химические потенциалы чистого растворителя μ_0 и растворителя в идеальном растворе μ_1 выражаются уравнениями:

$$\mu_0 = \mu^\circ + RT \ln p^\circ;$$

$$\mu_1 = \mu^\circ + RT \ln p_1;$$

$$\mu_1 - \mu_0 = RT \ln \frac{p_1}{p^\circ}.$$

Для реального раствора $\mu_0 = \mu^\circ + RT \ln a^\circ$; $\mu_1 = \mu^\circ + RT \ln a_1$, откуда $\mu_1 - \mu_0 = RT \ln \frac{a_1}{a^\circ}$.

Сравнивая выражения $\mu_1 - \mu_0$ для идеального и реального раствора при условии одной и той же шкалы для отсчета активности, получим:

$$a_1 = a^\circ \frac{p_1}{p^\circ}.$$

Как видно, активность a_1 нельзя определить однозначно, если не условиться о величине активности чистого растворителя a° . Выберем первое стандартное состояние, в котором $a^\circ = 1$. Тогда $a_1 = p_1/p^\circ$ и, следовательно, для нахождения активности растворителя в растворе надо измерить давления p_1 и p° .

§ 4. Термодинамика осмоса. Термодинамически явление осмоса объясняется тем, что в системе «раствор — полупроницаемая мембрана — растворитель» активность a_1 и химический потенциал μ_1 растворителя в растворе меньше, чем у чистого растворителя. К выравниванию химического потенциала ведет процесс самопроизвольного перехода растворителя в раствор, и осмотическое давление Π можно рассматривать как избыток давления, требующийся для увеличения давления пара растворителя над раствором до величины давления пара чистого растворителя.

Осмотическое равновесие чистого растворителя, находящегося под давлением его пара, и раствора, находящегося под избыточным давлением, должно удовлетворять условию $\mu_{1, p, p'} = \mu_{1, \text{растворитель}}$.

Но в процессе осмоса температура, давление и состав растворителя не меняются, следовательно, его химический потенциал постоянен. Поэтому условием равновесия является: $\mu_1 = \text{const}$ или $d\mu_1 = 0$. При $T = \text{const}$ на μ_1 влияют концентрация и давление над раствором. Используя уравнение (XV.3), напишем:

$$d\mu_1 = \bar{v}_1 dp + (\partial \mu_1 / \partial N_2)_{T, p} dN_2. \quad (\text{XV.10})$$

Подставим сюда величину $(\partial \mu_1 / \partial N_2)_{T, p} = RT (\partial \ln a_1 / \partial N_2)_{T, p}$ и найдем, что в условиях равновесия

$$\frac{dp'}{dN_2} = - \frac{RT}{\bar{v}_1} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_2} \right)_{T, p}. \quad (\text{XV.11})$$

В уравнении (XV.11) p' — внешнее давление, необходимое для приведения раствора с концентрацией N_2 к осмотическому равновесию с рас-

* Получается при дифференцировании $\mu_1 = \mu^\circ + RT \ln a_1$ по N_2 .

творителем. Величина dp'/dN_2 характеризует изменение a_1 вследствие давления растворенного вещества при T , $p = \text{const}$. Таким образом, a_1 — активность при p_1^0 , а не при давлении p' над раствором. Принимая это во внимание, можем сократить dN_2 и тогда

$$d \ln a_1 = - \left(\frac{\bar{v}_1}{RT} \right) dp'.$$

Если проинтегрировать между p_1^0 и p' , то значение $\ln a_1$, соответствующее p_1^0 , будет равно нулю, так как p_1^0 относится к чистому растворителю, в котором $a_1 = 1$. Следовательно,

$$\ln a_1 = - \frac{1}{RT} \int_{p_1^0}^{p'} \bar{v}_1 dp'. \quad (\text{XV.12})$$

Это точное уравнение. Если раствор идеален, то \bar{v}_1 не зависит от концентрации и давления и равен молярному объему чистого растворителя v_1^0 . Тогда интегрирование дает

$$\ln a_1 = \frac{v_1^0}{RT} (p' - p_1^0) = - \frac{\Pi v_1^0}{RT}. \quad (\text{XV.13})$$

По уравнению (XV.13) можно определить a_1 , измерив осмотическое давление Π .

Если далее пар над раствором идеален, то $a_1 = f_1/f_1^0 = p_1/p_1^0$ и

$$\Pi = \frac{RT}{v_1} \ln \frac{p_1^0}{p_1}. \quad (\text{XV.14})$$

По уравнению (XV.14) может быть вычислено осмотическое давление, если измерено p_1 — давление пара над раствором.

Если раствор предельно разбавлен, то по закону Рауля $p_1^0/p_1 = N_1$.

Величину $\ln \frac{p_1^0}{p_1} = -\ln N_1$ можно разложить в ряд и, ограничиваясь точностью до 1%, отбросить высшие члены ряда:

$$\ln p_1^0/p_1 = \ln N_1 = -\ln(1 - N_2) = N_2 + N_2^2/2 + N_2^3/3 + \dots \approx N_2.$$

Подстановка полученного результата в уравнение (XV.14) превращает его в уравнение Вант-Гоффа (XIV.1) $\Pi = cRT$, так как в предельно разбавленном растворе $v_1^0 = v$ (v — молярный объем раствора) и $N_2/v = C$ моль/л.

§ 5. Эбулиоскопическая формула. Предположим, что уравнение Клапейрона—Клаузиуса (X.5): $d \ln p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$ применимо к сильно разбавленному раствору. Тогда теплота испарения растворителя из раствора должна быть практически равна теплоте испарения чистого растворителя ΔH_1^0 .

Проинтегрируем это уравнение между температурами кипения чистого растворителя T_1^0 и раствора T , принимая во внимание, что

в этом узком интервале ΔH_1^0 постоянна:

$$\int_{p_1}^{p'=p_1^0} d \ln p_1 = \frac{\Delta H_1^0}{R} \int_{T_1^0}^T \frac{dT}{T^2};$$

$$\ln \frac{p_1^0}{p_1} = \frac{\Delta H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T_1^0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_1^0}{R} \frac{T - T_1^0}{T_1^0 T} = \frac{\Delta H_1^0}{R} \frac{\Delta T}{(T_1^0)^2},$$

где p' — давление пара раствора при температуре кипения раствора (оно равно давлению пара чистого растворителя p_1^0 при его температуре кипения T_1^0); p_1 — давление пара раствора при температуре кипения чистого растворителя. Произведение $T_1^0 T$ заменяется на $(T_1^0)^2$, так как значения T_1^0 и T для разбавленного раствора близки.

Так как молярная доля растворенного вещества мала, то $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$, причем $\frac{n_2}{n_1} = \ln \frac{p_1^0}{p}$. Поэтому можно написать

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\Delta H_1^0}{R (T_1^0)^2} \Delta T.$$

Если выразить n_2/n_1 числом молей растворенного вещества на 1000 г растворителя, вместо молярной взять удельную теплоту испарения растворителя $l = \Delta H_1^0/M_1$ и обозначить $E = \frac{R (T_1^0)^2}{1000 l} = \text{const}$, то получим эбулиоскопическую формулу в ее обычном виде:

$$\Delta T = E \frac{g_2}{M_2 g_1} 1000,$$

где g_1 и g_2 — количества растворенного вещества и растворителя (в граммах).

§ 6. Криоскопическая формула. Криоскопическую формулу (XIV.4) можно получить также из уравнения Клапейрона—Клаузиуса. Однако существуют и другие способы вывода. Используем для решения задачи метод, основанный на рассмотрении равновесия между раствором и твердой фазой при температуре замерзания раствора. Для упрощения допустим, что растворенное вещество нелетуче и что при температуре замерзания выделяются кристаллы чистого растворителя (точки A' , A'' , см. рис. 72).

Общим условием равновесия раствор — твердый растворитель является равенство химического потенциала растворителя в твердой фазе химическому потенциалу растворителя в растворе ($p = \text{const}$), т. е. $\mu_{1, \text{тв}} = \mu_{1, \text{р-р}}^*$. Установим сначала зависимость μ_1 от температуры и состава раствора при $p = \text{const}$ ($dp = 0$). Для этого используем уравнение (XV.3), т. е. напомним для раствора:

$$d\mu_1 = -\bar{S}_1 dT + (\partial\mu_1/\partial N_2)_{T, p} dN_2.$$

Для твердой фазы

$$d\mu_1' = -S_1' dT + (\partial\mu_1'/\partial N_2')_{T, p} dN_2' = -S_1' dT$$

(так как состав твердой фазы постоянен, $N_2' = 0$).

* В дальнейшем характеристики твердого растворителя отмечаются индексом '.

Приравнивая правые части уравнений и принимая во внимание, что в условиях равновесия T — это температура замерзания раствора, получим:

$$dT(S - S_1') = (\partial \mu_1 / \partial N_2)_{T, p} dN_2. \quad (\text{XV.15})$$

Член $(S - S_1')$ можно заменить на $\Delta H_{\text{пл}}^0 / T$, где $\Delta H_{\text{пл}}^0$ — теплота плавления чистого растворителя в растворе при его температуре плавления. Тогда уравнение (XV.15) запишется так:

$$\frac{dT}{dN_2} = \frac{T}{\Delta H_{\text{пл}}^0} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} \right)_{T, p}. \quad (\text{XV.16})$$

Так как $(\partial \mu_1 / \partial N_2)_{T, p} = RT (\partial \ln a_1 / \partial N_2)_{T, p}$, то

$$\frac{dT}{dN_2} = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{пл}}^0} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_2} \right)_{T, p}. \quad (\text{XV.17})$$

Это точное уравнение, выражающее зависимость температуры замерзания раствора от концентрации растворенного вещества через активность растворителя. После сокращения на dN_2 получается уравнение

$$\frac{d \ln a_1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{R(T_1^0)^2} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{RT^2}. \quad (\text{XV.18})$$

Допустим, что $\Delta H_{\text{пл}}^0$ не зависит от температуры и концентрации. Тогда в результате интегрирования (XV.18):

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}^0 \Delta T}{RT T_1^0} \approx \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0 \Delta T}{R(T_1^0)^2}. \quad (\text{XV.19})$$

Если раствор идеален и молярная доля растворенного вещества мала, то $-\ln a_1 = -\ln(1 - N_2) = N_2 + N_2^2/2 + \dots \approx N_2$. Следовательно, для этого случая (XV.19) приобретает вид:

$$\Delta T = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta H_{\text{пл}}^0} N_2. \quad (\text{XV.20})$$

В разбавленных растворах

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2},$$

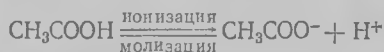
где M_1 и M_2 — молекулярные массы компонентов; g_1 и g_2 — их весовые количества в растворе. Подставим это выражение для N_2 в (XV.20) и, полагая $g_1 = 1000$ г (тогда $g_2/M_2 = m$ — моляльность раствора) получим:

$$\Delta T = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta H_{\text{пл}}^0} \frac{M_1 g_1}{g_1 M_2} = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta H_{\text{пл}}^0} \frac{g_2}{M_1 g_1 M_2} = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta H_{\text{пл}}^0} \frac{g_2}{1000 M_2}$$

($l = \Delta H_{\text{пл}}^0 / M_1$ удельная теплота плавления растворителя). В этом уравнении величина $\frac{R(T_1^0)^2}{1000 l} = K_K = \text{const}$ зависит только от свойств растворителя. Таким образом, окончательно получаем криоскопическую формулу:

$$\Delta T = K_K m = K_K \frac{g_2}{M_2 g_1} 1000.$$

§ 1. Электролитическая диссоциация. Первые объяснения особенностей растворов электролитов были даны Аррениусом в 1887 г. Основная идея предложенной им теории электролитической диссоциации заключалась в том, что в любых растворителях с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью молекулы растворенного вещества самопроизвольно диссоциируют с образованием противоположно заряженных ионов. При этом в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами, например,



Количественно равновесное состояние определяется *степенью диссоциации электролита*

$$\alpha = \frac{\text{число распавшихся молекул}}{\text{общее число молекул}}$$

и константой диссоциации. Константа диссоциации приведенной выше реакции имеет следующий вид:

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Если общая концентрация равна C , а степень диссоциации α , то равновесные концентрации равны

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C\alpha; \quad C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C(1 - \alpha).$$

Тогда константа диссоциации

$$K_d = \frac{C\alpha C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C. \quad (\text{XVI.1})$$

Эта формула является аналитическим выражением *закона разбавления Оствальда* (для бинарного электролита), согласно которому *константа электролитической диссоциации при постоянной температуре не зависит от концентрации (разбавления) раствора*.

Для растворов электролитов величина осмотического давления, понижение температуры замерзания и другие коллигативные свойства определяются суммарной концентрацией частиц — ионов и недиссоциированных молекул. С. Аррениус показал, что степень диссоциации электролита можно связать с изотоническим коэффициентом i . Если до диссоциации в растворе находилось N молекул электролита и степень диссоциации его равна α , то число диссоциированных молекул равно αN , а число недиссоциированных молекул будет $N - \alpha N = N(1 - \alpha)$. В общем случае, когда каждая молекула способна распасться на v ионов, число всех частиц (молекул и ионов) будет:

$$N(1 - \alpha) + v\alpha N = N[1 + \alpha(v - 1)].$$

Осмотическое давление пропорционально числу частиц, следовательно, наблюдаемое осмотическое давление $\Pi_{\text{опыт}}$ пропорционально

образованием сольватированных ионов H_c^+ и A_c^- . Этой реакции отвечает *константа диссоциации*

$$K_d = \frac{a_{H_c^+} a_{A_c^-}}{a_{HAM_n}}.$$

Сольватированные ионы, в свою очередь, в результате электростатического взаимодействия объединяются, образуя ионные двойники (ассоциаты) $H_c^+ A_c^-$. Этот процесс характеризуется *константой ассоциации*:

$$K_{асс} = \frac{a_{H_c^+} a_{A_c^-}}{a_{H_c^+ A_c^-}}.$$

Данная схема предполагает возможность прямого превращения неионизированного продукта HAM_n в ионную пару $H_c^+ A_c^-$. Этой реакции отвечает *константа превращения*

$$K_{пр} = a_{H_c^+ A_c^-} / a_{HAM_n}.$$

Общая константа равновесия $K_{общ}$ представленных реакций может быть выражена через константы отдельных стадий следующим выражением:

$$K_{общ} = \frac{K_d}{1 + K_{нест} + K_{пр}}$$

или

$$K_{общ}^{-1} = K_d^{-1} (1 + K_{нест}) + K_{асс}.$$

Если растворенное вещество полностью вступило во взаимодействие с растворителем, то: $K_{общ}^{-1} = K_d^{-1} + K_{асс}$.

§ 2. Причины и механизм электролитической диссоциации. Как видно из приведенной схемы ионизации, первой стадией процесса является образование продукта взаимодействия растворенного вещества НА и растворителя (процесс сольватации). В результате сольватации в молекуле НА происходит перераспределение плотности электронов, что приводит к образованию ионной связи; далее частица HAM_n , содержащая ионную связь, диссоциирует. Однако многие вещества, например неорганические соли, в твердом состоянии имеют природное ионное строение, и кристалл в целом можно рассматривать как одну молекулу. Такие вещества называют *ионофорами*. Сила электрического притяжения между катионами и анионами в кристаллической решетке электролита, согласно закону Кулона, обратно пропорциональна диэлектрической постоянной ϵ вещества

$$f = \frac{e_1 e_2}{r^2 \epsilon},$$

где e_1 и e_2 — величины зарядов ионов; r — равновесное расстояние между ионами. В соответствии с этим же законом притяжение между разноименно заряженными ионами должно изменяться, если поместить электролит в среду, имеющую другую диэлектрическую постоян-

ную. Следовательно, можно говорить о различной диссоциирующей силе растворителей. Было установлено, что *величина диссоциирующей силы растворителя прямо пропорциональна его диэлектрической постоянной (правило Каблукова—Томпсона)*. Поэтому в растворителях с большой диэлектрической постоянной (вода, жидкий фтористый водород, формамид и др.) электролиты легко распадаются на ионы*.

Механизм электролитической диссоциации ионных соединений упрощенно можно представить следующим образом. Каждый из ионов, находящихся на поверхности кристалла электролита, создает вокруг себя электростатическое поле. Полярные молекулы растворителя, попадая в сферу действия этого поля, ориентируются, образуя вокруг иона сольватную оболочку. В результате межионная связь в кристалле ослабляется (в ϵ раз по сравнению с взаимодействием зарядов в пустоте); тепловое движение молекул растворителя способствует отрыву сольватированных ионов друг от друга, т. е. происходит *растворение с диссоциацией*.

Сольватация ионов в растворе определяется силами физической и химической природы, из которых основную роль играют силы межмолекулярного взаимодействия электростатического типа и донорно-акцепторное взаимодействие между ионом и молекулой растворителя.

В зависимости от расстояния, на котором действуют силы, различают *ближнюю* (первичную) и *дальнюю* (вторичную) *сольватации*. Ближняя сольватация состоит в прочном связывании молекул растворителя, находящихся в непосредственном окружении иона (в сольватной оболочке). Дальняя сольватация характеризуется электростатическим взаимодействием образовавшегося сольватного комплекса с молекулами растворителя. Поэтому процесс сольватации можно рассматривать как с точки зрения изменения свойств растворенного вещества, так и свойств растворителя. В целом под *сольватацией* следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролита в растворе (К. П. Мищенко).

Диссоциация электролита в растворе зависит не только от величины диэлектрической постоянной среды, но и природы химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Особо важное значение имеет участие в процессе протона. В связи с этим различают *протолитические*** и *апротонные* растворители. К первым относятся вода, спирты; ко вторым — бензол, толуол, четыреххлористый углерод.

Взаимодействие ионов с растворителем сопровождается выделением и поглощением теплоты. Учитывая энергетику процесса диссоциации, Измайлов получил следующее выражение для константы диссоциации:

$$K_d = e^{\frac{(\sum A_c - U) - (A_p - A_s)}{RT}}$$

* По величине диэлектрической постоянной различают растворители низкой ($\epsilon < 12$), средней ($\epsilon = 12 \div 40$) и высокой ($\epsilon > 40$) диэлектрической проницаемости.

** Протофильные, протоногенные, амфипротные — согласно другой терминологии.

где A_p — энергия переноса молекул из вакуума в среду; ΣA_c — энергия сольватации ионов; U — энергия кристаллической решетки; A_s — энергия сублимации вещества. Из этого уравнения ясно, почему одинаково диссоциированные в воде соли по-разному ведут себя в различных растворителях, даже если их диэлектрическая проницаемость одинакова.

§ 3. Растворы сильных электролитов. Согласно многочисленным опытным данным в растворах сильных электролитов практически отсутствуют недиссоциированные молекулы. Поэтому можно было бы ожидать, что коэффициент i для одно-одновалентного электролита (NaCl) должен равняться 2 при любой концентрации раствора, для одно-двухвалентного (Na_2SO_4) — 3 и т. д. Однако опыт показал, что в растворах сильных электролитов коэффициент i зависит от концентрации раствора, увеличиваясь с уменьшением последней. Хотя такая же картина свойственна и растворам слабых электролитов, но в данном случае возрастание величины i объясняется влиянием электростатического и межмолекулярного взаимодействий между двумя ионами, ионом и молекулой на термодинамические свойства раствора. Результат этого взаимодействия формально можно рассматривать как изменение «кажущейся» степени диссоциации сильного электролита, а следовательно, и величины i .

Энергетическое состояние вещества в растворе сильного электролита описывается уравнением:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a_{\pm},$$

где $a_{\pm} = \gamma_{\pm} c$ — средняя активность раствора электролита. Принимается, что $a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-}$ и средний коэффициент активности $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$ (a_+ , a_- , γ_+ , γ_- — соответственно активность и коэффициент активности катиона и аниона).

Средний коэффициент активности можно оценить по эмпирическому правилу ионной силы *. По этому правилу *средний коэффициент активности при данной ионной силе раствора не зависит от природы и концентрации вещества, но зависит от числа ν ионов, на которые распадается электролит, и от валентности ионов* (справедливо для разбавленных растворов, $I \leq 0,02-0,05$). Количественно правило ионной силы выражается уравнением, вытекающим из теории растворов сильных электролитов:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \sqrt{I}, \quad (\text{XVI.2})$$

где A — константа, величина которой определяется температурой, зарядом ионов и диэлектрической проницаемостью среды.

Одна из задач теории растворов сильных электролитов состоит в определении способа расчета константы A в уравнении (XVI.2). Теория рассматривает также методы расчета электропроводности,

* Ионная сила равна полусумме произведений концентраций C_i всех ионов на квадрат их заряда z_i ($I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$).

осмотического давления и других свойств, зависящих не только от концентрации, но и от особенностей электрических полей, создаваемых взаимодействующими друг с другом ионами.

В растворе сильного электролита картина взаимодействия между частицами и между электрическими полями ионов необычайно сложна. Поэтому расчеты свойств раствора можно произвести, лишь вводя ряд упрощений. В частности, в теории растворов сильных электролитов, развитой Дебаем и Гюккелем (1923), исходят из того, что взаимодействие каждого иона с соседними заменяется взаимодействием одного (*центрального*) иона с окружающими ионами другого знака (*противоионами*). Скопление около центрального иона ионов противоположного знака обусловлено электростатическими силами притяжения и приводит к образованию так называемой *ионной атмосферы* (рис. 73). С помощью законов электростатики можно вывести уравнение изменения электрического потенциала в пределах ионной атмосферы и связать его с активностью электролита. Таким путем была получена формула (XVI.2). Плотность ионной атмосферы, ее радиус, скорость возникновения и разрушения сложным образом влияют на термодинамические и электропроводные свойства раствора электролита. Влияние этих факторов поддается количественному учету только для простейших электролитов и при условии очень сильного разбавления. В более концентрированных растворах между заряженными ионами возникает взаимодействие не только электростатического, но и химического порядка. Вследствие этого образуются ионные ассоциаты (двойники), которые удерживают сольватные молекулы растворителя. Бьеррум исходя из электростатического взаимодействия между ионами предложил выражение наиболее вероятного расстояния между ионами q , на котором происходит ассоциация:



Рис. 73. Образование ионной атмосферы вокруг иона сильного электролита

$$q = \frac{z_1 z_2 e^2}{2\epsilon kT}.$$

С помощью величины q можно теоретически рассчитать константу равновесия реакции образования ионных пар (константу ассоциации).

Концентрация, при которой возможно образование ионных пар, зависит прежде всего от диэлектрической проницаемости растворителя. Чем ниже диэлектрическая проницаемость, тем больше вероятность образования ионных пар. Поэтому в растворителях с низкой диэлектрической постоянной вещество практически полностью находится в виде ионных ассоциатов. Для образования ионных двойников в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью требуется высокая концентрация раствора. Так, например, в воде ассоциация KCl возможна при концентрации 27 кг-экв/м³.

Ионные двойники могут ассоциироваться со свободными ионами, образуя *заряженные ассоциаты* (тройники). Наличие в растворах подобных ассоциатов является причиной особенного поведения сильных

электролитов в неводных средах: уменьшение изотонического коэффициента, снижение осмотического давления, электропроводности и т. д. по сравнению с водными растворами равнозначных концентраций.

§ 4. Электропроводность растворов электролитов. Различают две основные формы проводимости электричества в проводниках: электронную и ионную. Электронной проводимостью обладают металлы, ионной — расплавы и растворы электролитов. В растворах электролитов перенос электричества осуществляется за счет перемещения ионов. Количественной характеристикой способности растворов переносить электрический ток является электропроводность. Электропроводность есть величина, обратная сопротивлению; в свою очередь сопротивление R зависит от длины проводника l , площади поперечного сечения s и удельного сопротивления ρ :

$$R = \rho \frac{l}{s}.$$

Различают удельную и эквивалентную электропроводность.

Удельной электропроводностью называется электропроводность столба электролита, заключенного между двумя электродами площадью в 1 см^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Поскольку удельная электропроводность $\kappa = 1/\rho$, то

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{s} \text{ и } \kappa = \frac{l}{Rs} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Величина удельной электропроводности прямо пропорционально зависит от числа ионов в единице объема (концентрации), скорости их перемещения и переносимого каждым ионом заряда (валентности). Эта зависимость выражается уравнением:

$$\kappa = \alpha CF (u_k + u_a), \quad (\text{XVI.3})$$

где α — степень диссоциации; C — концентрация, (г-экв/см^3) ; u_k, u_a — абсолютные скорости движения катиона, аниона, $\text{см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$; F — число Фарадея. Из уравнения (XVI.3) видно, что удельная электропроводность равна количеству электричества, проходящего в секунду через сечение 1 см^2 при градиенте потенциала в 1 В/см .

Увеличение концентрации электролита приводит к увеличению числа ионов в растворе, и сначала удельная электропроводность растет. Однако вместе с ростом числа ионов уменьшается скорость их перемещения, а также степень диссоциации. Первый фактор действует в растворах сильных электролитов, а второй — в растворах слабых электролитов. При достижении определенной концентрации раствора влияние перечисленных факторов становится настолько большим, что дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению электропроводности (рис. 74).

Различные ионы движутся в электрическом поле с неодинаковой скоростью, которая зависит от концентрации раствора, природы иона, температуры, свойств растворителя и градиента потенциала.

Скорости движения ионов, отнесенные к градиенту потенциала 1 В/см, называются *абсолютными скоростями движения ионов*. Их величины во много раз меньше скорости движения молекул в газах и не превышают 10^{-3} см²/(с·В) (исключая H⁺ и OH⁻ ионы). Поэтому абсолютная скорость иона обычно умножается на число Фарадея F (96487 Кл). В таком случае она называется *подвижностью иона* l и выражается в единицах электропроводности (см²·Ом⁻¹·г-экв⁻¹), т. е. $l_k = u_k F$; $l_a = u_a F$. Например, в бесконечно разбавленных растворах при 25°С подвижности ионов Li⁺ и Cs⁺ равны соответственно 38,6 и 77,2. Эти различия обусловлены уменьшением радиуса гидратированного иона при переходе от Li⁺ к Cs⁺. Подвижность иона зависит также и от его заряда. Так, для ионов Na⁺, Mg²⁺ и Al³⁺ подвижности соответствуют величинам 50,1; 53,0; 63,0.

Подвижности ионов при увеличении концентрации раствора уменьшаются вследствие возрастающего влияния ионной атмосферы. Поэтому с целью сравнения вместо удельной электропроводности удобнее пользоваться эквивалентной электропроводностью.

Эквивалентной электропроводностью λ называется *электропроводность такого объема раствора* $V = 1/C$, в котором содержится 1 г-экв вещества, причем электроды расположены на расстоянии 1 см друг от друга. Согласно определению эквивалентная и удельная электропроводности связаны соотношением:

$$\lambda = \kappa V = \alpha (l_k + l_a), \quad (\text{XVI.4})$$

где $V = 1/C$ называется *разведением*. Если концентрация C выражается числом грамм-эквивалентов в 1000 см³ раствора (округленно в 1 л), то $\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}$ см²/(г-экв·Ом).

Эквивалентная электропроводность растворов с разбавлением увеличивается, при достаточно большом разбавлении достигает максимума и больше не меняется (рис. 75). Это объясняется тем, что у слабых электролитов по мере разбавления растет α , т. е. увеличивается число ионов; у сильных же увеличиваются расстояния между ионами, ослабляются силы взаимного притяжения между ними и, следовательно, увеличиваются скорости движения ионов. Разведение, при котором достигается максимальное значение эквивалентной электропроводности, условно называется *бесконечным*, а соответствующая ему электропроводность λ_∞ называется *эквивалентной электропроводностью при бесконечном разведении*.

Эквивалентная электропроводность сильных электролитов отличается от электропроводности слабых электролитов не только величи-

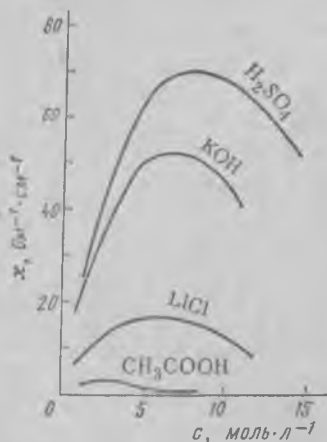


Рис. 74. Зависимость удельной электропроводности некоторых растворов сильных (H₂SO₄, KOH, LiCl) и слабых (CH₃COOH) электролитов от концентрации

ной, но и характером зависимости от концентрации (рис. 75). Так, если выразить зависимость λ от \sqrt{C} графически, то для слабых электролитов в области больших разведений получается кривая, а для сильных — прямая линия, описываемая эмпирическим уравнением:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a \sqrt{C}, \quad (\text{XVI.5})$$

В этом уравнении угловой коэффициент a зависит от природы растворителя и температуры. В целом же второй член $a \sqrt{C}$ характеризует

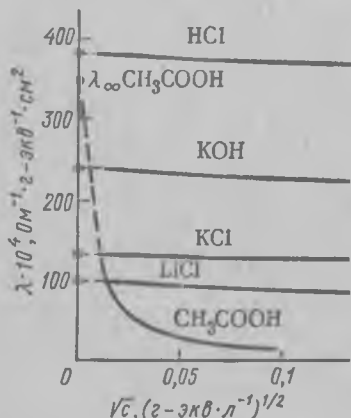


Рис. 75. Зависимость λ от \sqrt{C} сильных и слабых электролитов в области малых концентраций

уменьшение электропроводности вследствие взаимного торможения ионов.

Природа торможения объясняется существованием ионных атмосфер. При движении каждого центрального иона к соответствующему электроду возникает так называемое *катафоретическое торможение*, которое вызывается одновременным противоположно направленным движением ионной атмосферы. Ионная атмосфера рассеивается и возникает в новом месте не мгновенно. Поэтому при движении иона в электрическом поле ионная атмосфера перед ним не успевает полностью сформироваться, и плотность заряда здесь несколько понижена. За ионом же она повышена, так как ионная атмосфера еще полностью не рас-

сеялась. Следовательно, каждый движущийся ион оставляет позади себя избыток противоионов, уменьшающих скорость его движения. Это дополнительное торможение называется *релаксационным*. Очевидно, оба вида торможения будут проявлять себя тем сильнее, чем больше концентрация раствора.

Поскольку в бесконечно разбавленном растворе взаимодействие между ионами отсутствует, можно считать, что каждый ион движется с максимальной скоростью и независимо от других ионов. Тогда, обозначая подвижность катиона в бесконечно разбавленном растворе $(l_k)_{\infty}$, подвижность аниона — $(l_a)_{\infty}$, получим:

$$\lambda_{\infty} = (l_k)_{\infty} + (l_a)_{\infty}. \quad (\text{XVI.6})$$

Это равенство называется *законом независимого перемещения ионов* (Кольрауш). Величины $(l_k)_{\infty}$ и $(l_a)_{\infty}$ называются *предельными подвижностями*, или предельными эквивалентными электропроводностями катиона и аниона.

Для сильных электролитов эквивалентная электропроводность λ_{∞} обычно находится графической экстраполяцией прямых (XVI.5) к $C = 0$ (рис. 75), а для слабых — по закону Кольрауша, как сумма $(l_k)_{\infty} + (l_a)_{\infty}$, так как в этом случае графическая экстраполяция не-

надежна. Значения $(I_k)_\infty$ и $(I_a)_\infty$ можно найти в справочных таблицах.

Величина λ_∞ для данного электролита зависит от природы растворителя. Однако при переходе от одного растворителя к другому сохраняется постоянным произведение

$$\lambda_\infty \eta_0 = \text{const}, \quad (\text{XVI.7})$$

где η_0 — вязкость растворителя. Эта закономерность называется *правилом Вальдена—Писаржевского*. На основании соотношения и (XVI.7) найдены подвижности многих ионов в неводных средах. Правило Вальдена—Писаржевского оказывается применимым в тех случаях, когда при переходе от одного растворителя к другому не изменяется характер сольватации ионов. В противном случае приходится учитывать влияние диэлектрической проницаемости среды (А. М. Шкодин) и тогда

$$\lambda_\infty \eta_0^{1/e} = \text{const}.$$

Эквивалентная электропроводность изменяется с температурой. Для большинства электролитов с повышением температуры электропроводность увеличивается, что объясняется повышением подвижности ионов. Однако для некоторых электролитов, особенно в неводных средах, возможно и снижение электропроводности. Это связано с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. Величина эквивалентной электропроводности зависит также от амплитуды и частоты приложенного электрического поля. Особенно заметно это проявляется в растворах сильных электролитов, где на перемещение ионов оказывает влияние окружающая противоионная атмосфера. При высоком напряжении ион движется значительно быстрее, чем образуется ионная атмосфера, и поэтому отсутствуют катафоретические и релаксационные эффекты. Электропроводность растворов в этих условиях резко возрастает. Релаксационное торможение снижается, кроме того, при повышенных частотах (эффект Дебая—Фалькенгагена). В растворах слабых электролитов электропроводность также растет с увеличением градиента поля, однако природа этого явления связана с изменением равновесия диссоциации. При высоком градиенте потенциала равновесие сдвигается в сторону образования ионов.

§ 5. Применение кондуктометрии. Измерение электропроводности растворов (*кондуктометрия*) позволяет решать ряд научно-практических задач.

Электропроводность как метод физико-химического анализа. В зависимости от характера взаимодействия молекул компонентов диаграммы состав—электропроводности имеют различный геометрический вид (рис. 76). Диаграммы I—III отвечают случаям, когда отсутствует взаимодействие между компонентами: I — оба компонента не проводят ток; II — один компонент (В) является проводником; III — оба компонента проводят ток. Диаграммы IV—VI соответствуют случаям образования непро-

водящего соединения АВ. Диаграммы VI—IX соответствуют образованиям проводящих соединений АВ, электропроводность которых больше или меньше, чем электропроводность исходных веществ.

Кондуктометрическое титрование. Этот метод основан на замене ионов титруемого вещества ионами добавляемого

реагента в процессе титрования. Так как в общем случае подвижности указанных ионов разные, то в точке эквивалентности (т. эк.) всегда наблюдается резкое изменение электропроводности. На рис. 77

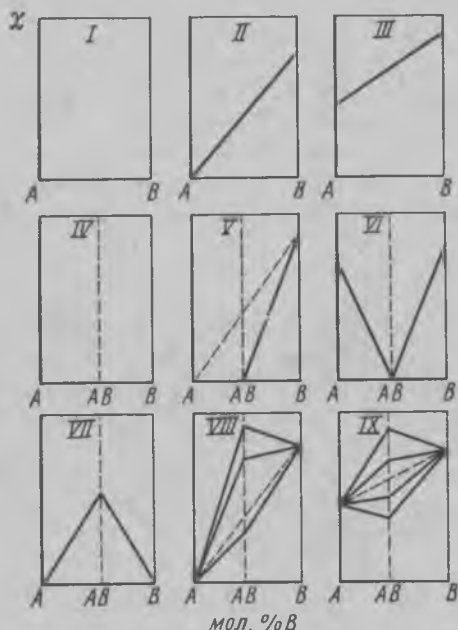


Рис. 76. Диаграмма состав — удельная электропроводность для различных типов растворов

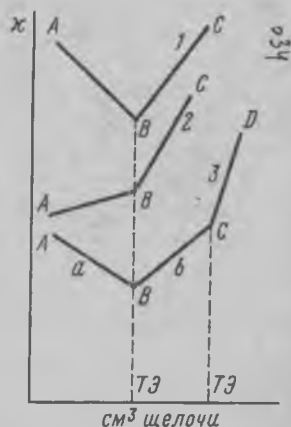


Рис. 77. Кривые кондуктометрического титрования

представлены различные случаи кондуктометрического титрования. Кривая 1 отвечает титрованию сильной кислоты сильным основанием или сильного основания сильной кислотой. Минимум на кривой соответствует замене подвижных ионов водорода (или гидроксила) менее подвижными катионами (или анионами) образующейся соли. Кривая 2 получается в ходе титрования слабой кислоты сильным основанием или слабого основания сильной кислотой. Более крутой подъем прямой правее точки нейтрализации связан с более высокой диссоциацией образующейся соли по сравнению с диссоциацией титруемой слабой кислоты или слабого основания. Кривая 3 получается в результате титрования сильным основанием смеси сильной (а) и слабой (б) кислот.

Определение растворимости труднорастворимых солей. Чтобы определить растворимость труднорастворимых солей в воде, сначала измеряют электропроводность чистой воды, а затем электропроводность насыщенного раствора соли. Пусть удельная электропроводность воды равна χ_1 , а удельная электропро-

водность насыщенного раствора вещества АВ — κ_2 . Следовательно, электропроводность АВ будет $\kappa_2 - \kappa_1 = \kappa_3$.

Подвижность ионов A^+ и B^- соответственно равна l_{A^+} и l_{B^-} , а эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении $\lambda_{\infty} = (l_{A^+})_{\infty} + (l_{B^-})_{\infty}$. Значения $(l_{A^+})_{\infty}$ и $(l_{B^-})_{\infty}$ находят в таблицах. Для труднорастворимой соли, концентрация которой мала $\lambda \approx \lambda_{\infty}$, но так как $\lambda \approx \kappa V$, то объем V , содержащий 1 г-экв АВ, характеризует растворимость

$$C = \frac{1}{V} = \frac{\kappa_3}{\lambda_{\infty}}.$$

Определение степени и константы диссоциации слабого электролита. В теории электролитической диссоциации принято, что эквивалентная электропроводность при данном разбавлении λ пропорциональна степени диссоциации электролита в этом растворе $\lambda = \kappa \alpha$, где κ — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы электролита. При бесконечном разбавлении раствора электролит полностью распадается на ионы ($\alpha = 1$). Поэтому $\lambda_{\infty} = \kappa \alpha = \kappa$. Следовательно, коэффициент пропорциональности κ представляет собой эквивалентную электропроводность данного электролита при бесконечном разведении, откуда

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}. \quad (XVI.8)$$

Если в формуле (XVI.1) величину α выразить через $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$ и сделать соответствующие преобразования, то

$$K_d = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)}. \quad (XVI.9)$$

Величина λ_{∞} , как было уже сказано, может быть определена по закону Кольрауша или правилу Вальдена—Писаржевского. Можно пользоваться и графоаналитическим способом одновременного определения значений λ и K_d (метод Брея—Крауса). Преобразуем уравнение (XVI. 9):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}^2 K_d}.$$

В координатах $\left(\frac{1}{\lambda} - \lambda_c\right)$ это выражение будет представлено прямой линией. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает величину $1/\lambda_{\infty}$, по угловому коэффициенту прямой $1/\lambda_{\infty}^2 K_d$ рассчитывается константа диссоциации.

ГЛАВА XVII

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

§ 1. Основные положения и понятия. *Кинетикой* называется учение о скоростях химических реакций (кинетика химических реакций), а также о скоростях фазовых превращений (кинетика гетерогенных процессов).

Скорости реакций зависят от многих факторов: природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, давления, присутствия катализаторов, а в случае фазовых превращений — также от ряда других условий (состояние поверхности раздела фаз, условий тепло- и массообмена и др.). Задача кинетики состоит в выяснении роли этих факторов и в установлении механизма реакций и фазовых превращений.

Содержание кинетики химических реакций составляют два основных раздела: а) формально-математическое описание скорости реакции без учета действительного механизма самой реакции, так называемая формальная кинетика; б) учение о механизме химического взаимодействия.

В зависимости от того, в одной или нескольких фазах находятся компоненты реакции, различают *кинетику гомогенных реакций* и *кинетику гетерогенных реакций*. В гетерогенных системах процесс в целом состоит по меньшей мере из двух последовательных стадий: диффузии реагирующих веществ к поверхности раздела фаз и химической реакции на поверхности. Разница между скоростями каждой стадии может быть очень большой. В этом случае скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии, которая называется *лимитирующей*, или *определяющей стадией*. Если скорость процесса определяется химическим взаимодействием веществ на поверхности, то говорят, что реакция протекает в *кинетической области*. Если же определяющая стадия — подвод реагирующего вещества в зону реакции за счет диффузии, то считается, что реакция протекает в *диффузионной области*. Скорости реакции и диффузии могут быть соизмеримы. Тогда скорость всего процесса представляет собой сложную функцию кинетических и диффузионных явлений, и процесс протекает в *переходной области*.

Основной величиной в химической кинетике является *скорость реакции*, определяемая количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема. В общем случае скорость реакции меняется с течением времени и поэтому лучше определять ее как

производную от концентрации реагирующего вещества по времени (при постоянном объеме системы)

$$w = - \frac{dc}{d\tau},$$

где w — скорость, выраженная убылью концентрации c реагирующего вещества; τ — время. С течением времени концентрация реагирующих веществ уменьшается, поэтому перед производной ставят знак минус, так как скорость реакции есть величина положительная. Если выразить скорость через концентрацию x одного из продуктов реакции (скорость возрастания концентрации этого продукта), то

$$w = \frac{dx}{d\tau}.$$

Графически скорость реакции выражается величиной углового коэффициента касательной в точке *кинетической кривой* $c = f(\tau)$, соответствующей выбранному моменту времени.

Скорость химической реакции по закону действующих масс пропорциональна концентрации реагирующих веществ в данный момент времени. Так, например, скорость убыли вещества А в реакции $A \rightarrow P$ выражается следующим *кинетическим уравнением*:

$$w = - \frac{dc_A}{d\tau} = kc_A,$$

где c_A — концентрация вещества А в данный момент; k — *константа скорости* реакции — скорость при концентрации, равной единице. По величинам k сравниваются скорости разных реакций (конечно, при одинаковой размерности k). Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость (за исключением концентраций). При взаимодействии двух или более веществ, например,



скорость реакции можно выразить через производную от концентрации любого вещества, причем имеет место равенство

$$- \frac{1}{a} \frac{dc_A}{d\tau} = - \frac{1}{b} \frac{dc_B}{d\tau} = \dots = \frac{1}{s} \frac{dc_S}{d\tau} = \frac{1}{r} \frac{dc_R}{d\tau},$$

если в ходе реакции соблюдаются стехиометрические соотношения между А, В, S, R.

Реакции можно классифицировать: 1) по числу частиц, принимающих участие в элементарном акте — *по молекулярности реакции*; под эту классификацию попадают только *элементарные*, простые по механизму реакции, протекающие в одну стадию; 2) по виду кинетического уравнения для скорости реакции — *по порядку реакции*; эта классификация не делает различия между простыми и сложными, т. е. многостадийными реакциями.

В зависимости от числа реагирующих молекул (частиц), участвующих в элементарном акте, различают одномолекулярные (мономолекулярные), двухмолекулярные, трехмолекулярные реакции.

К *одномолекулярным* реакциям типа $A \rightarrow P$ относятся процессы распада молекулы на более простые составные части и реакции изомеризации. Двухмолекулярными называются элементарные реакции вида: $A + B \rightarrow P$ и $2A \rightarrow P$ ($H_2 + I_2 = 2HI$, $HI + HI = H_2 + I_2$, $CH_3COOCH_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_3OH$ и т. д.). Значительно реже встречаются *трехмолекулярные реакции* $A + 2B \rightarrow P$ или $3A \rightarrow P$. Во всех случаях вид и количество образующихся продуктов реакции не имеет значения, так как молекулярность определяется только числом молекул веществ, реагирующих в элементарном акте.

Порядок реакции определяется кинетическим уравнением реакции и равен сумме показателей степеней при концентрациях в этом уравнении. Реакции могут быть *нулевого, первого, второго и третьего* (не выше), а также *дробного порядка*. Дробный порядок в особенности характерен для сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии, т. е. имеющих более одного элементарного акта. Нулевой порядок наблюдается в таких гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода реагирующего вещества во много раз больше скорости химического взаимодействия. В реакциях нулевого порядка скорость постоянна во времени: $w = \text{const}$.

Порядок и число молекул в стехиометрическом уравнении реакции совпадают только для простых реакций. В подавляющем большинстве случаев такого совпадения нет.

Объясняется это тем, что стехиометрическое уравнение реакции описывает процесс в целом и не отражает истинного механизма реакции, протекающей, как правило, через ряд последовательных стадий. Кроме того, можно встретиться со случаями таких простых реакций, когда концентрация одного из реагирующих веществ практически остается постоянной, и оно не входит в кинетическое уравнение, тогда порядок реакции понижается.

§ 2. Кинетические уравнения реакций разных порядков. Реакции первого порядка. Реакции первого порядка описываются кинетическим уравнением:

$$w = \pm \frac{dc}{d\tau} = kc. \quad (\text{XVII.1})$$

Примером реакции, строго подчиняющейся уравнению первого порядка, является реакция термического разложения ацетона*:



Если обозначить концентрацию ацетона в каждый момент времени τ через c , то при постоянной температуре скорость реакции будет:

$$w = - \frac{dc}{d\tau} = kc,$$

где k — константа скорости реакции. Разделив переменные и проинтегрировав уравнение, получим:

$$- \frac{dc}{c} = k\tau; \quad - \ln c = k\tau + \text{const}.$$

* Данное уравнение реакции описывает лишь результат превращения. В действительности реакция протекает по сложному механизму.

При $\tau = 0$ концентрация ацетона равна начальной c_0 , следовательно, $\text{const} = -\ln c_0$. В этом случае

$$-\ln c = k\tau - \ln c_0;$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (\text{XVII.2})$$

Это уравнение также называется *уравнением реакции первого порядка*. Оно дает возможность вычислить концентрацию реагирующего вещества в любой момент времени по известной величине константы скорости или, наоборот, найти константу скорости реакции при заданной температуре путем определения концентрации в любой момент времени.

Для практических целей выгоднее выражать скорость по убыли вещества. Пусть объем системы v постоянен, в начальный момент времени $\tau = 0$ имеется a молей ацетона. Предположим, что через τ с прореагировало x молей ацетона. Тогда в этот момент концентрация ацетона будет $c = \frac{a-x}{v}$, отсюда $\frac{dc}{d\tau} = -\frac{1}{v} \frac{dx}{d\tau} = -kc$ или $\frac{dx}{d\tau} = k'(a-x)$, где $k' = \frac{k}{v}$. После разделения переменных и интегрирования уравнение будет иметь вид: $-\ln(a-x) = k'\tau + \text{const}$.

При $\tau = 0$ $x = 0$, следовательно, $\text{const} = -\ln a$, поэтому

$$k' = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Реакция второго порядка. Скорость реакции второго порядка определяется уравнением:

$$w = -dc/d\tau = kc_1c_2,$$

где c_1 и c_2 — концентрации реагирующих веществ в момент времени τ . Если концентрации равны, то

$$-(dc/d\tau) = kc^2. \quad (\text{XVII.3})$$

Разделим переменные и проинтегрируем уравнение (XVII.3)

$$dc/c^2 = k d\tau; \quad 1/c = k\tau + \text{const}.$$

При $\tau = 0$; $c = c_0$, откуда следует, что $1/c = \text{const}$, и тогда

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{c_0 - c}{cc_0} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (\text{XVII.4})$$

Уравнение будет несколько сложнее для реакции между веществами, концентрации которых неодинаковы. Обозначим v — постоянный объем системы; a — начальное число молей первого вещества; b — то же, для второго реагента; x — число молей, которое прореагировало к моменту τ . Тогда к этому моменту осталось $(a-x)$ молей первого вещества и $(b-x)$ молей второго и

$$c_1 = \frac{a-x}{v}; \quad c_2 = \frac{b-x}{v}.$$

В этом случае скорость реакции

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{dc_1}{d\tau} = \frac{dc_2}{d\tau} = -\frac{1}{v} \frac{dx}{d\tau}.$$

Таким образом, скорость реакции можно установить по изменению концентрации любого из веществ. Так как $-\frac{dc}{d\tau} = k \frac{a-x}{v} \frac{b-x}{v}$, то

$$\frac{dx}{d\tau} = k \frac{1}{v} (a-x)(b-x) = k' (a-x)(b-x),$$

где k' — константа скорости, величина постоянная при постоянном объеме и температуре. Разделим переменные: $\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k' d\tau$, выражение $\frac{1}{(a-x)(b-x)}$ представим в виде $\frac{1}{(a-b)} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right)$ и тогда после интегрирования получим:

$$k'\tau = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] + \text{const};$$

при $\tau = 0$ $x = 0$, поэтому

$$\frac{1}{a-b} (\ln b - \ln a) = \text{const}.$$

Таким образом,

$$k' = \frac{1}{\tau} \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{a(b-x)}. \quad (\text{XVII.5})$$

Если начальные концентрации веществ были равны $a = b$, то $dx/d\tau = k' (a-x)^2$ и после интегрирования

$$k' = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (\text{XVII.6})$$

Уравнения (XVII.4) — (XVII.6) называются *уравнениями реакции второго порядка*.

Реакции третьего порядка. Эти реакции встречаются очень редко. Примерами могут служить реакции



Основное кинетическое уравнение для реакции третьего порядка имеет вид:

$$w = -(dc/d\tau) = k c_1 c_2 c_3.$$

Если концентрации равны, уравнение упрощается:

$$w = -dc/d\tau = k c_1 c_2 c_3. \quad (\text{XVII.7})$$

Разделим переменные и проинтегрируем: $\frac{dc}{c^3} = k d\tau$ и $\frac{1}{2c^2} = k\tau + \text{const}$. При $\tau = 0$ $c = c_0$, поэтому $\frac{1}{2c_0^2} = \text{const}$. Тогда

$$\frac{1}{2c^2} = k\tau + \frac{1}{2c_0^2}; \quad k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (\text{XVII.8})$$

Полученное уравнение есть *уравнение реакции третьего порядка*. Ему можно придать другую форму, если исходить из дифференциального уравнения

$$dx/d\tau = k' (a-x)^3.$$

Произведя интегрирование, получим:

$$k' = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right].$$

§ 3. Обратимые и параллельные реакции. Обратимые и параллельные реакции относятся к сложным реакциям. Сложными называются реакции, состоящие из нескольких простых. Суммарное кинетическое уравнение таких реакций обычно содержит несколько констант скоростей. Такое уравнение находят, пользуясь *принципом независимого протекания химических реакций* — одним из основных постулатов формальной кинетики: *если протекает одновременно несколько реакций, то каждая из них независима от остальных*, т. е. обладает своей независимой скоростью и независимым изменением концентраций. Конечное изменение концентрации данного вещества и скорость сложной реакции являются результатом всех этих независимых изменений.

Обратимые реакции. Обратимыми называются реакции, которые протекают одновременно в двух противоположных направлениях. Наиболее простой тип обратимых реакций — это обратимые реакции первого порядка



Обозначим: a — начальная концентрация исходного вещества A ; x — концентрация продукта B в момент времени τ . Выберем отсчет времени так, что в начальный момент времени $\tau = 0$ имеется только исходное вещество, а поэтому концентрация x продукта равняется нулю. В реакции данного типа исчезновение определенного количества молекул вещества A вызывает образование точно такого же количества молекул вещества B , поэтому сумма концентраций обоих реагентов в ходе реакции не изменяется: $c_A + x = a$.

Концентрация продукта B изменяется как за счет прямого, так и обратного процесса. Поэтому $dx = dx_1 + dx_2$, где dx_1 и dx_2 — изменение концентрации продукта в результате прямой и обратной реакций. Напишем кинетические уравнения прямой и обратной стадий, используя концентрацию вещества B :

$$w_1 = dx_1/d\tau = k_1(a-x);$$

$$w_2 = -(dx_2/d\tau) = k_2x.$$

Скорость суммарной реакции равна:

$$w = \frac{dx}{d\tau} = \frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = k_1(a-x) - k_2x;$$

$$dx/d\tau = k_1a - (k_1 + k_2)x.$$

Разделим переменные: $\frac{dx}{k_1a - (k_1 + k_2)x} = d\tau$. После интегрирования получаем:

$$-\frac{1}{k_1 + k_2} \ln [k_1a - (k_1 + k_2)x]_{x=0}^x = \tau;$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{k_1a}{k_1a - (k_1 + k_2)x}. \quad (\text{XVII.9})$$

При равенстве скоростей прямого и обратного процесса (при равновесии) $dx/d\tau = 0$. В этом случае

$$k_1 a = (k_1 + k_2) x_p,$$

где x_p — концентрация продукта при равновесии. Следовательно, уравнение (XVII.9) может быть записано в виде:

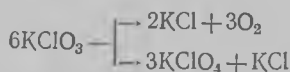
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}.$$

Из совместного решения двух последних уравнений находится значение константы скорости прямой реакции:

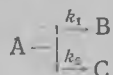
$$k_1 = \frac{x_p}{a} \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}. \quad (\text{XVII } 10)$$

Таким образом, для расчета скорости обратимой реакции необходимо знать исходные и равновесные концентрации реагентов.

П а р а л л е л ь н ы е р е а к ц и и. Реакции называются параллельными, если исходные вещества одновременно реагируют в нескольких направлениях. Примером односторонних параллельных реакций является реакция разложения бертолетовой соли, протекающая при не очень интенсивном нагревании в двух направлениях:



Если параллельно протекают две мономолекулярные реакции:



то для них можно написать:

$$dx_1/d\tau = k_1 (a - x) \text{ и } dx_2/d\tau = k_2 (a - x),$$

где x_1 — количество вещества, превратившегося в первый продукт реакции, а x_2 — во второй продукт реакции; x — количество прореагировавшего вещества, независимо от того, в какой продукт оно превратилось. Полная скорость превращения исходного вещества равна сумме двух скоростей

$$dx/d\tau = k_1 (a - x) + k_2 (a - x) = (k_1 + k_2) (a - x),$$

где a — начальная концентрация вещества А. После интегрирования будем иметь:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x}. \quad (\text{XVII.11})$$

В параллельных реакциях первого порядка отношение количества прореагировавшего вещества в каждой из реакций в любой момент времени постоянно и равно отношению констант скоростей этих реакций:

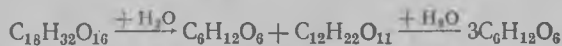
$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1 (a - x)}{k_2 (a - x)} = \frac{k_1}{k_2} = k^*$$

и, следовательно,

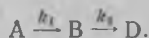
$$x_1/x_2 = k_1/k_2 = k'.$$

При изучении параллельных реакций определяют сумму констант скоростей по убыли вещества, а по отношению концентраций образовавшихся веществ — отношение констант скоростей. После этого находят величины констант скоростей отдельных реакций.

§ 4. Последовательные реакции. Последовательными называются реакции, состоящие из нескольких стадий, следующих друг за другом, например, гидролиз трисахаридов в кислой среде



Рассмотрим реакцию, состоящую из двух мономолекулярных стадий



Обозначим dc'_B — прирост концентрации В в первой стадии и $-dc''_B$ — убыль его концентрации во второй стадии.

Кинетическими уравнениями отдельных стадий и уравнением суммарной скорости ω_B изменения концентрации промежуточного вещества В будут следующие:

$$\omega_1 = -\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{dc'_B}{d\tau} = k_1 c_A; \quad (\text{XVII.12})$$

$$\omega_2 = -\frac{dc''_B}{d\tau} = k_2 c_B; \quad (\text{XVII.13})$$

$$\omega_B = \frac{dc_B}{d\tau} = \frac{dc'_B}{d\tau} - \frac{dc''_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B. \quad (\text{XVII.14})$$

Решением уравнения (XVII.12) является уравнение (XVII.2): $c_A = c_{A_0} e^{-k_1 \tau}$. Подстановка в уравнение (XVII.14) дает:

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_{A_0} e^{-k_1 \tau} - k_2 c_B.$$

Разделим переменные

$$\frac{dc_B}{d\tau} + k_2 c_B = k_1 c_{A_0} e^{-k_1 \tau}$$

и умножим все члены на $e^{k_2 \tau}$

$$e^{k_2 \tau} \frac{dc_B}{d\tau} + k_2 c_B e^{k_2 \tau} = k_1 c_{A_0} e^{(k_2 - k_1) \tau}.$$

Учтем, что левая часть равна $\frac{d(c_B e^{k_2 \tau})}{d\tau}$ и проинтегрируем от нуля до τ :

$$c_B e^{k_2 \tau} = \frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1) \tau} - 1].$$

Отсюда

$$c_B = \frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 \tau} - e^{k_2 \tau}]. \quad (\text{XVII.15})$$

Вследствие мономолекулярности обеих стадий общее количество молекул остается постоянным. Поэтому

$$c_A + c_B + c_D = c_{A_0}.$$

С помощью этого уравнения материального баланса можно найти концентрацию D:

$$c_D = \frac{c_{A_0}}{k_2 - k_1} [k_2 (1 - e^{-k_1 \tau}) - k_1 (1 - e^{-k_2 \tau})].$$

На рис. 78 кривые 1, 2, 3 показывают изменение концентраций веществ A, D и B, соответственно с течением времени. Как видно, кривая 3 имеет максимум в точке *a*, отвечающий накоплению наибольшего количества промежуточного вещества, а кривая 2 — точку перегиба.

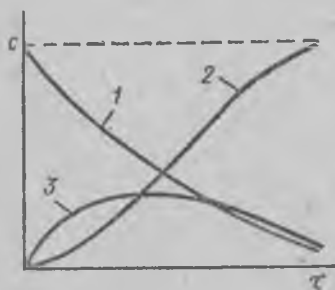


Рис. 78. Кривые изменения концентрации исходного (1), конечного (2) и промежуточного (3) веществ в последовательной реакции

Выясним условия, при которых одна из стадий становится лимитирующей. Выразим скорость реакции, пользуясь концентрацией продукта реакции D: $w = dc_D/d\tau$. Скорость реакции оказывается равной скорости, второй стадии $w_2 = dc_D/d\tau$, поскольку продуктом как всей реакции в целом, так и ее второй стадии, является одно и то же вещество D. Равенство $w = w_2$, однако, не означает, что последняя стадия обязательно определяющая. Ведь скорость w_2 сама

может зависеть от скорости предыдущей стадии. Подставим вместо скорости w_2 ее значение

$$w = k_2 c_D = \frac{k_1 k_2 c_{A_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}).$$

Пользуясь этим уравнением и предполагая, что время, прошедшее от начала реакции, достаточно велико, оценим скорость реакции в двух крайних случаях, когда $k_1 \ll k_2$ и когда $k_1 \gg k_2$. Если первая стадия значительно медленнее второй ($k_1 \ll k_2$), то величиной k_1 в знаменателе уравнения можно пренебречь. Кроме того, тогда $e^{-k_1 \tau} \ll e^{-k_2 \tau}$ и в скобках можно пренебречь величиной $e^{-k_2 \tau}$. В результате получим:

$$w = k_1 c_{A_0} e^{-k_1 \tau} = k_1 c_A,$$

т. е. действительно, скорость реакции определяется первой стадией. Кроме того, при условии $k_1 \ll k_2$ реакция может описываться уравнением первого порядка.

Если наиболее медленной стадией является вторая стадия последовательной реакции, то $k_1 \gg k_2$ и $e^{-k_1 \tau} \ll e^{-k_2 \tau}$. Тогда

$$w \approx k_2 c_{A_0} e^{-k_2 \tau}.$$

Величина скорости теперь зависит от константы скорости второй стадии. Таким образом, и в этом случае определяющей будет наиболее медленная стадия.

Одна из особенностей последовательных реакций состоит в существовании *индукционного периода*, в течение которого конечный продукт реакции практически не обнаруживается (кривая 2 на рис. 78 вначале идет, почти сливаясь с горизонтальной осью). Кроме того, можно показать, что величина максимальной концентрации промежуточного продукта (точка *a* на кривой 3) зависит лишь от отношения констант скоростей обеих стадий.

§ 5. Определение порядка реакции. Нахождение порядка реакции способствует выяснению ее механизма. Различают частный и общий порядок реакции. *Частным* называется порядок, определяемый по изменению концентрации одного из веществ, вступающих в реакцию. Сумма частных порядков дает *общий порядок реакции*.

Частный порядок находится несколькими методами. Наиболее простой метод подстановок заключается в том, что подставляют экспериментальные данные $c = f(\tau)$ в кинетические уравнения разных порядков и находят, какое из них дает постоянную величину константы скорости. Например, если провести реакцию омыления эфира щелочью и подставить время и концентрации в уравнение первого порядка, то k не будет постоянной величиной (0,089; 0,077; 0,060; 0,050; 0,039). Если же эти данные подставить в уравнение второго порядка, то значения k будут практически постоянными (0,0070; 0,0067; 0,0069; 0,0066; 0,0066). Следовательно, реакция омыления эфира щелочью является реакцией второго порядка.

В графическом варианте этого метода строят графики, выражающие зависимость различных функций концентраций от времени. Необходимо найти такую функцию от концентрации, при которой эта зависимость выражалась бы прямой линией. Для реакции 1-го порядка линейно зависит от τ величина $\lg c$, для реакции 2-го порядка — $1/c$ и для реакции 3-го порядка — $1/c^2$ (см. уравнения XVI.2, 4, 8). Если для реакции $aA + bB \rightarrow rR + sS$ найдены частные порядки n_1 по веществу А и n_2 по веществу В, то можно написать дифференциальное уравнение скорости

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^{n_1}c_B^{n_2}$$

и решить его в отношении константы скорости k .

В другом методе опытным путем находят зависимость времени полураспада $\tau_{1/2}$ от начальной концентрации одного из реагентов (концентрации других реагентов берут настолько большими, что их изменениями во время реакции можно пренебречь). Временем полураспада называют время, в течение которого прореагировала половина взятого вещества. Если подставить значение $c = c_0/2$ в кинетические уравнения (XVII.2), (XVII.4), (XVII.8) (или их аналоги, в которых вместо c берется $x = a/2$), то соответственно получим:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2; \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k_2} \frac{1}{c_0}; \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2k_3} \frac{1}{c_0^2}.$$

Как видно, для реакций первого порядка время полураспада не зависит от начальной концентрации; для реакций второго порядка

время $\tau_{1/2}$ обратно пропорционально начальной концентрации, а для реакций третьего порядка — обратно пропорционально квадрату начальной концентрации. Следовательно, надо экспериментально установить, пропорционально какой степени начальной концентрации изменяется время полураспада. Например, для реакции превращения цианата аммония в мочевины получаются следующие результаты:

$$\begin{aligned} c_0 &= 0,20 \text{ кмоль/м}^3; & \tau_{1/2} &= 9,45 \text{ ч;} \\ c_0 &= 0,10 & \gg & \tau_{1/2} = 19,15 \text{ ч;} \\ c_0 &= 0,05 & \gg & \tau_{1/2} = 37,03 \text{ ч.} \end{aligned}$$

т. е. $\tau_{1/2} \approx 1/c_0$, и реакция эта второго порядка.

Метод Вант-Гоффа заключается в следующем. В первые моменты реакции можно считать, что $a - x \approx a$. Тогда кинетическое уравнение имеет вид $w_0 = da/d\tau = ka^n$, где n — порядок реакции, w_0 — начальная скорость реакции. Проводится два опыта, в которых начальные концентрации вещества, по которому определяется порядок реакции, равны a_1 и a_2 (концентрации других веществ во много раз больше). Тогда скорости реакции в первом и втором опытах будут:

$$-\frac{da_1}{d\tau} = ka_1^n, \quad -\frac{da_2}{d\tau} = ka_2^n.$$

Поделим эти уравнения, прологарифмируем и найдем:

$$n = \frac{\lg\left(\frac{da_1}{d\tau}\right) - \lg\left(\frac{da_2}{d\tau}\right)}{\lg a_1 - \lg a_2}.$$

Начальные скорости $da_1/d\tau$ и $da_2/d\tau$ определяют графически из наклона касательной к начальной точке соответствующей кинетической кривой.

ГЛАВА XVIII

ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

§ 1. Влияние температуры на скорость химической реакции. Энергия активации. Скорость химической реакции зависит не только от концентрации веществ, но и от температуры. Как правило, при повышении температуры скорость увеличивается. Лишь для небольшого числа реакций увеличение скорости с ростом температуры незначительно или, наоборот, реакция протекает с замедлением. Ориентировочно влияние температуры на константу скорости оценивается величиной *температурного коэффициента скорости реакции* γ , который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10° :

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t},$$

где k_t и k_{t+10} — константы скорости при температурах t и $t + 10^\circ$, соответственно. Для многих гомогенных реакций *при повышении тем-*

ператутры на 10° скорость увеличивается в 2—4 раза, т. е. $\gamma = 2\text{—}4$ (правило Вант-Гоффа).

Более строгая зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением

$$k = Ae^{-B/T}, \quad (\text{XVIII.1})$$

где A и B — эмпирические постоянные.

Уравнение (XVIII.1) достаточно хорошо выполняется для простых гомогенных и многих гетерогенных реакций.

Для объяснения этого уравнения Вант-Гофф и Аррениус использовали некоторые теоретические представления о механизме реакций, в частности, понятие об энергии активации.

На рис. 79 изображено изменение энергии реагирующих веществ в ходе экзотермической реакции. Уровень I соответствует исходным веществам, уровень II — продуктам реакции. В ходе реакции энергия системы сначала возрастает до величины, отвечающей точке K , а затем уменьшается до уровня II . Как говорят, в ходе реакции преодолевается энергетический барьер. Величина этого барьера характеризуется той минимальной дополнительной энергией E_1 , которую нужно сообщить исходным веществам, чтобы произошла реакция. Эта величина называется *энергией активации*. При протекании реакции в обратном направлении энергия активации равна E_2 . Разность $E_2 - E_1$ равна теплоте реакции ΔH .

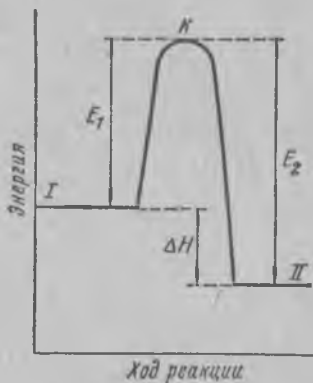


Рис. 79. Изменение энергии в ходе экзотермической реакции

Представление об энергетическом барьере предполагает, что молекулы реагентов не всегда вступают в реакцию. Молекулам недостаточно просто встретиться. Они должны столкнуться, обладая при этом достаточно высокими скоростями относительного движения. За счет кинетической энергии этого движения и может быть преодолен энергетический барьер. Дополнительная энергия может быть получена молекулами и каким-нибудь иным путем, например, за счет поглощения энергии излучения.

Представления об энергетическом барьере и об «активных» молекулах хорошо объясняют ряд фактов.

1. Химическая реакция всегда протекает с несоизмеримо меньшей скоростью, чем это соответствует теоретическому количеству встреч молекул. Например, при разложении HI в определенных условиях из общего количества $2 \cdot 10^{17}$ столкновений молекул лишь одно приводит к образованию H_2 и I_2 .

2. Для ряда термодинамически возможных реакций замечено, что реагенты могут находиться в соприкосновении без взаимодействия неопределенно долгое время. Такова, например, смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, находящаяся при комнатной температуре. Синтез воды ($\Delta G_{298}^\circ =$

= -456 кДж) происходит с большой скоростью лишь в присутствии катализатора.

3. Число соударений пропорционально квадратному корню из температуры, а скорость реакции растет по показательному закону (XVIII.1), т. е. несравненно быстрее.

Существование энергетического барьера в ходе химической реакции можно обосновать с помощью уравнения изобары реакции (IX.16):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Введем в это уравнение $K_p = k_1/k_2$ и $\Delta H = E_2 - E_1$. Получим

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{E_1}{RT^2} = \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{E_2}{RT^2} = D$$

или

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + D. \quad (\text{XVIII.2})$$

Сравним это уравнение с продифференцированным уравнением (XVIII.1)

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{B}{T^2}.$$

Оба уравнения согласуются друг с другом. Но одно из них получено термодинамическим путем и с помощью гипотезы об энергетическом барьере, а другое установлено на основе эксперимента. Для полного согласования примем $D = 0$, тогда $B = E/R$.

Если константу A в (XVIII.1) заменить на $\ln k_0$, где k_0 — другая константа, то оно запишется в другой более распространенной форме, известной под названием *уравнения Аррениуса*:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (\text{XVIII.3})$$

Величина k_0 называется *предэкспоненциальным множителем*.

§ 2. Определение энергии активации. Уравнение Аррениуса (XVIII.3) содержит две постоянные для данной реакции величины. Их можно определить, если экспериментально найти константы скорости k_1 и k_2 при T_1 и T_2 . Решая систему двух уравнений

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2},$$

получим

$$E = \frac{R (\ln k_1 - \ln k_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}.$$

Величины $\ln k$ и $1/T$ входят в уравнение (XVIII.3) в первой степени. Следовательно, если по опытным данным построить график $\ln k = f(1/T)$, то он будет прямой линией (рис. 80). Поэтому

$$E = -R \operatorname{tg} \alpha.$$

Постоянная $\ln k_0$ определяется отрезком, отсекаемым прямой на оси ординат.

В табл. 7 приведены значения энергии активации для некоторых реакций. Первые две реакции относятся к взаимодействию молекул, являющихся валентнонасыщенными частицами. Энергия активации таких реакций относительно велика и соизмерима с энергией связи. Следующие три реакции проходят с участием атомов или радикалов. Наличие свободных валентностей этих валентно-ненасыщенных частиц облегчает осуществление процесса. Энергия активации этой группы реакций значительно меньше.

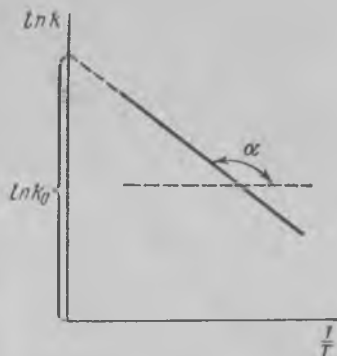


Рис. 80. Графический способ нахождения коэффициентов в уравнении Аррениуса по опытным данным

Таблица 7
Энергия активации некоторых реакций

Реакция	E , кДж/моль
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	163
$\text{NOCl} + \text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	109
$\text{H}^{\bullet} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^{\bullet}$	35,6
$\text{OH}^{\bullet} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^{\bullet}$	41,8
$\text{CH}_3^{\bullet} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5^{\bullet}$	43,5

§ 3. Теория активных столкновений. В теории активных столкновений используются основные положения молекулярно-кинетической теории и предположение о существовании энергетического барьера, который должен быть преодолен в ходе химической реакции.

Рассмотрим бимолекулярную газовую реакцию типа: $2\text{A} \rightarrow \text{P}$, где P — продукты реакции. Например, это может быть разложение иодистого водорода



Будем характеризовать концентрацию с помощью n -количества определенных молекул в единице объема смеси, а скорость реакции — количеством образовавшихся или прореагировавших молекул в единице объема за единицу времени. Количество столкновений всех n мо-

лекул, находящихся в единице объема газа, за 1 с

$$z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D^2 n^2 u, \quad (\text{XVIII.4})$$

где D — эффективный диаметр молекулы.

Средняя арифметическая скорость молекул

$$u = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (\text{XVIII.5})$$

где M — молекулярная масса. Подставим u в уравнение (XVIII.4):

$$z = 2D^2 n^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}. \quad (\text{XVIII.6})$$

С помощью закона Больцмана определяем количество активных столкновений $z_{\text{акт}}$, т. е. таких, в которых энергия превышает энергию активации:

$$z_{\text{акт}} = ze^{-\frac{E}{RT}}. \quad (\text{XVIII.7})$$

Теперь заметим, что в результате каждого активного столкновения расходуется две молекулы исходного вещества. Поэтому количество прореагировавших молекул в единице объема за 1 с., т. е. скорость реакции, будет равна удвоенному количеству активных столкновений за то же время и в том же объеме: $w = 2z_{\text{акт}}$. Подставим сюда $z_{\text{акт}}$:

$$w = 2ze^{-\frac{E}{RT}}$$

или

$$w = 4D^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} e^{-\frac{E}{RT}} n^2.$$

Отсюда видно, что скорость реакции зависит от квадрата концентрации: $w = kn^2$, где

$$k = 4D^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Очевидно, k имеет смысл константы скорости, так как k равняется скорости реакции при концентрации n , равной единице.

Выражение для констант скорости можно записать еще и так:

$$k = \frac{w}{n^2} = \frac{2z}{n^2} e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Сравнение с уравнением (XVIII.3): $k = k_0 e^{-E/RT}$ позволяет установить физический смысл предэкспоненциального множителя k_0 , который оказывается пропорциональным общему количеству столкновений всех молекул в единице объема за единицу времени. В случае единичной концентрации, $n = 1$, величина k_0 отличается от z лишь коэффициентом 2. Можно показать, что для реакций типа $A + B \rightarrow P$ этот коэффициент равен 1. По этой причине уравнение Аррениуса часто

пишут в виде:

$$k = ze^{-\frac{E}{RT}}, \quad (\text{XVIII.8})$$

где под z понимают просто количество столкновений в единице объема за единицу времени.

Пользуясь формулами теории активных столкновений, можно рассчитать численные значения скоростей реакций. В наиболее простых случаях наблюдаются удовлетворительные совпадения результатов расчета с данными опыта. Хорошее совпадение, например, отмечалось для газовой реакции разложения иодистого водорода, а также его синтеза. Однако при взаимодействии более сложных газовых молекул и для реакций в растворах часто наблюдается значительное расхождение расчетных значений скоростей реакций с данными опыта. Такие отклонения можно объяснить, предположив, что реагируют лишь определенным образом ориентированные при столкновении молекулы. Поэтому из общего количества эффективных столкновений, рассчитанных по теории, следует считать действительно эффективными лишь некоторую часть. По этой же причине выражение для константы скорости записывают следующим образом:

$$k = pze^{-\frac{E}{RT}}, \quad (\text{XVIII.9})$$

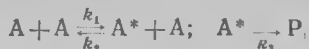
где p — так называемый *стерический фактор*, или фактор вероятности.

Считается, что стерический фактор отличается от единицы потому, что для осуществления реакции необходима определенная ориентация реагирующих молекул. Из термодинамических соображений следует, что стерический фактор должен быть связан с изменением энтропии в ходе реакции. Однако теория активных столкновений прямо не указывает на наличие такой связи. Теоретически трудно объяснить также те реакции, для которых величина p больше единицы, или слишком мала (порядка 10^{-8}). Все эти недостатки и невозможность расчета p проистекают из несовершенства и формального характера теории активных столкновений, которая рассматривает молекулы реагирующих веществ как жесткие шарики.

§ 4. Механизм мономолекулярных реакций. В элементарном акте мономолекулярной реакции участвует всего одна молекула. В соответствии с теорией столкновений реакция начинается со встречи двух активных молекул. Количество столкновений пропорционально квадрату концентрации. Поэтому, казалось бы, что мономолекулярные реакции, как и бимолекулярные, должны иметь порядок, равный двум. Но многие мономолекулярные реакции описываются уравнением первого порядка, причем порядок реакции может изменяться при изменении концентрации (давления) и быть дробным.

Объяснение механизма газовых мономолекулярных реакций дано Линдеманом. Он предположил, что после столкновения активные молекулы могут не только распадаться на продукты реакции, но и

дезактивироваться. Механизм реакции представляется двухстадийным:



где A^* — активная молекула. В первой стадии в результате бимолекулярного столкновения происходит такое перераспределение энергии, в котором одна из молекул приобретает достаточно большой избыток энергии. Часть активных молекул теряет энергию при других столкновениях (обратная реакция). Во второй стадии оставшиеся активные молекулы мономолекулярно превращаются в продукты реакции.

Данный механизм объясняет, почему может меняться порядок реакции в зависимости от концентрации (давления) газа. Рассмотрим стационарный процесс, когда количество активных молекул со временем не меняется и скорость w_1 образования активных молекул равна сумме $w_2 + w_3$ скоростей образования продуктов реакции и дезактивации. Из условия стационарности $k_1 c^2 = k_2 c^* + k_3 c^*$ находим:

$$c^* = \frac{k_1 c^2}{k_2 c + k_3}.$$

Подставим c^* в выражение скорости реакции:

$$w = k_3 c^* = \frac{k_1 k_3}{k_2 c + k_3} c^2.$$

При малых концентрациях (давлениях) газа $k_2 c \ll k_3$, поэтому $w \approx k_1 c^2$.

В этом случае промежутки между столкновениями молекул настолько велики, что дезактивация происходит редко. Распад активных молекул на продукты происходит без затруднений; лимитирующей стадией является стадия активации, протекающая по второму порядку.

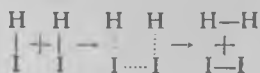
При значительных концентрациях молекул газа $k_2 c \gg k_3$ и

$$w \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} c.$$

Теперь скорость реакции зависит от концентрации в 1-й степени, т. е. реакция протекает по первому порядку. Лимитирующей является вторая, мономолекулярная стадия. Затрудненность этой стадии объясняется тем, что активные молекулы часто теряют избыточную энергию при столкновениях и не успевают образовать продукты реакции.

При средних концентрациях мономолекулярные реакции могут иметь дробный порядок $1 < n < 2$.

§ 5. Теория переходного состояния. Основным представлением теории переходного состояния, или активного комплекса (Эйринг, Поляни, 1935), является положение о том, что всякая химическая реакция протекает через образование некоторого *переходного состояния* (активного комплекса), которое затем распадается на продукты данной реакции. Так, например, реакцию разложения иодистого водорода можно представить следующим образом:



Сначала две молекулы иодистого водорода расположены достаточно далеко друг от друга. При этом существует взаимодействие лишь между атомами в молекуле. После сближения на достаточно короткое расстояние начинают возникать связи между атомами, входящими в состав разных молекул, и связи $H-I$ становятся более слабыми. В дальнейшем они еще более ослабевают и полностью разрываются, а новые связи $H-H$ и $I-I$, наоборот, упрочняются. В результате происходит перегруппировка атомов и вместо исходных молекул HI образуются молекулы H_2 и I_2 . В процессе сближения и перегруппировки атомов молекулы образуют некоторый малоустойчивый *активный комплекс (или переходное состояние)* из двух молекул водорода и двух молекул иода; комплекс существует очень недолго и в дальнейшем распадается на молекулы продуктов. На его образование необходима затрата энергии, равная энергии активации. То, что энергия активации химических реакций всегда значительно меньше энергии диссоциации соответствующих связей, подтверждает теоретический тезис, что в процессе взаимодействия молекул не происходит предварительного полного разрыва химических связей.

Представление об активном комплексе и об энергии активации подтверждается с помощью энергетических диаграмм, построение которых используется в теории переходного состояния. Такая диаграмма представляет собой график зависимости энергии системы реагирующих атомов от расстояния между ними. Рассмотрим энергетическую диаграмму для реакции вида:



где $(ABD)^*$ обозначает переходное состояние (активный комплекс).

В процессе реакции происходит сближение двухатомной молекулы AB с атомом D . Пусть сближение происходит так, что атомы A , B и D всегда остаются на одной прямой линии. Расчет показывает, что такой процесс энергетически более выгоден, а следовательно, более вероятен.

На осях координат (рис. 81) отложены межатомные расстояния $r_{A...B}$ и $r_{B...D}$. Ходу реакции на этом рисунке соответствует пунктирная линия $НАК$. Точка A на этой линии отвечает активному комплексу. Изменение межатомных расстояний сопровождается изменением потенциальной энергии системы реагирующих частиц. Вместо того чтобы вводить третью координатную ось, нужную для указания энергии, на рисунке строят по расчетным данным линии одинаковой энергии (изоэнергетические линии), аналогично тому, как это делается для изображения высоты местности на топографических картах с помощью горизонталей.

Рассматривая рис. 81, можно оценить изменение энергии системы при сближении атомов, т. е. в ходе химической реакции. Линия $НАК$ показывает, что в ходе реакции энергия сначала возрастает, а затем, после достижения точки A , уменьшается. Расположение изоэнергетических линий показывает, что отклонение от этой линии в ту или иную сторону сопровождается повышением энергии. Таким образом,

* Расчет производится методами квантовой механики.

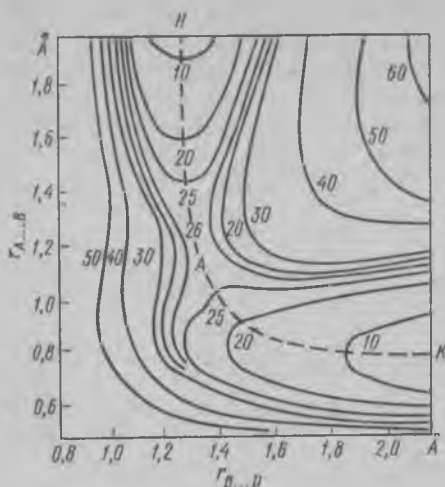


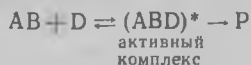
Рис. 81. Изменение потенциальной энергии системы при реакции типа $AB + D \rightarrow A + BD$

лами исходных веществ. Здесь речь идет, конечно, не о действительном равновесии, а о том, что концентрация активного комплекса считается такой же, какая была бы при таком равновесии.

§ 6. Основное уравнение теории переходного состояния. Уравнение для расчета константы скорости реакции выведем, рассмотрим бимолекулярную реакцию



В соответствии с основными положениями теории можно написать:



Константа равновесия для процесса образования активного комплекса выражается соотношением

$$K_c^* = \frac{c^*}{c_{AB}c_D}. \quad (\text{XVIII.10})$$

Если рассчитать K_c^* , то можно определить концентрацию активных комплексов c^* , а с ее помощью затем и скорость реакции. Для расчета константы равновесия в теории пользуются статистическим методом, в частности, уравнением (IX.13):

$$K_c^* = \frac{f_{ABD^*}}{f_{AB}f_D},$$

в котором f_{ABD^*} — сумма по состояниям для активного комплекса.

Сумма по состояниям обладает мультипликативными свойствами и может быть выражена в виде произведения сумм состояний, отно-

линия НК соответствует минимальным энергиям при переходе системы атомов A, B, D от начального к конечному состоянию и поэтому отражает совокупность наиболее вероятных состояний в ходе химического процесса (так называемый *путь реакции*). Как видно из рис. 81, активный комплекс, образующийся на пути реакции, обладает наибольшей энергией. Дополнительная энергия, необходимая для перехода системы из исходного состояния в переходное, представляет собой энергию активации.

Вторым основным исходным положением теории переходного состояния является предположение, что активный комплекс находится в равновесии с молеку-

сящихся к отдельным видам движения. Одно из колебаний активного комплекса, а именно вдоль координаты реакции, настолько сильное, что комплекс распадается на продукты реакции. Распад активного комплекса можно считать колебанием лишь в пределе, когда частота этого колебания становится близкой к нулю. Поэтому после разложения в ряд выражения (VIII.10) находим, что

$$f_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{kT}{h\nu}. \quad (\text{XVIII.11})$$

Представляем сумму по состояниям для активного комплекса в виде произведения:

$$f_{\text{ABD}^*} = f_* f_{\text{кол}} = f_* \frac{kT}{h\nu}, \quad (\text{XVIII.12})$$

где f_* — сумма по состояниям активного комплекса, лишенного одной степени свободы колебательного движения.

Подстановка (XVIII.12) в (IX.13) дает:

$$K_c^* = \frac{f_*}{f_{\text{AB}} f_{\text{D}}} \frac{kT}{h\nu}$$

или

$$K_c^* = K^* \frac{kT}{h\nu}, \quad (\text{XVIII.13})$$

где величина K^* рассматривается как константа равновесия молекул исходных веществ с активным комплексом, который должен считаться лишенным одной степени свободы колебательного движения. Множитель $kT/h\nu$ представляет собой сумму по состояниям активного комплекса для того колебательного движения, которое ведет к распаду комплекса. Эта часть общей суммы по состояниям для активных комплексов различных реакций одинакова, а поэтому и выделяется отдельно.

Из (XVIII.10) и (XVIII.13) найдем концентрацию активного комплекса:

$$c^* = K^* \frac{kT}{h\nu} c_{\text{AB}} c_{\text{D}}. \quad (\text{XVIII.14})$$

За время одного колебания, равное $1/\nu$, все активные комплексы распадаются и образуют продукты реакции. Поэтому скорость реакции (как количество комплексов, распадающихся в единице объема за единицу времени) равна $\omega = c^* \nu$. Подставляя значение c^* , находим:

$$\omega = \frac{kT}{h} K^* c_{\text{AB}} c_{\text{D}}. \quad (\text{XVIII.15})$$

$$\omega = \frac{RT}{N_0 h} K^* c_{\text{AB}} c_{\text{D}}. \quad (\text{XVIII.16})$$

Из сопоставления (XVIII.16) с уравнением скорости бимолекулярной реакции получаем выражение для константы скорости реакции:

$$k = \frac{RT}{N_0 h} K^*. \quad (\text{XVIII.17})$$

Это и есть основное уравнение теории переходного состояния. Можно доказать, что оно пригодно не только для бимолекулярных, но и для других реакций.

§ 7. Энтропия активации. Некоторые особенности реакций в растворах. Уравнение (XVIII.17) раскрывает смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса и стерического фактора теории активных столкновений. Применим уравнение (IX.10): $K^* = e^{-\Delta H^*/RT} e^{-\Delta S^*/R}$ к процессу образования активного комплекса и напомним уравнение (XVIII.17) в следующем виде:

$$k = \frac{RT}{N_0 h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}, \quad (\text{XVIII.18})$$

Сравнение уравнения Аррениуса $k = k_0 e^{-E/RT}$ и $k = pze^{-E/RT}$ с уравнением (XVIII.18) показывает, что изменение энтальпии ΔH^* в процессе образования активного комплекса есть ни что иное, как энергия активации; ΔS^* по аналогии можно назвать *энтропией активации*, эта величина численно равна предэкспоненциальному множителю k_0 и произведению pz .

Зависимость скорости реакции не только от энергии активации, но и от энтропии активации позволяет объяснить ряд фактов. Так разложение $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ при 700 К идет в 60 раз быстрее, чем разложение CH_3CHCl_2 , хотя энергия активации (213 кДж/моль) превышает энергию активации второго процесса (201 кДж/моль). Это объясняется тем, что энтропия активации первой реакции больше, чем второй, и составляет 13,2 Дж/моль·град по сравнению с —37,1 Дж/моль·град.

Согласно уравнению Аррениуса энергия активации может быть найдена по опытным величинам константы скорости реакции при двух различных температурах. Эти же данные позволяют найти предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, а следовательно, рассчитать энтропию активации.

Теоретически энтропия активации может быть рассчитана из сумм по состояниям [см. (VIII.25)]; она связана со строением исходных молекул и активного комплекса. Например, разрушение сложных молекул и образование более простого по строению активного комплекса ведет к росту «беспорядка» в системе и сопровождается повышением энтропии активации.

Теория переходного состояния позволяет объяснить некоторые особенности реакций в растворах. Так, для ряда мономолекулярных реакций в растворах наблюдаются почти такие же скорости и энергии активации, как и в случае их протекания в газовой фазе. Природа растворителя на скорость таких реакций влияет мало (табл. 8).

В противоположность этому многие бимолекулярные реакции в растворах протекают значительно быстрее, чем в газах, и их скорость заметно зависит от природы растворителя (табл. 9). Эти особенности реакций в растворах качественно нетрудно объяснить с позиций теории переходного состояния. Рассмотрим реакцию типа: $\text{AB} + \text{D} \rightarrow \text{P}$. Ввиду того что термодинамические свойства растворов следует характеризовать не концентрациями, а активностями $a_i = \gamma_i c_i$, за-

Таблица 8

Разложение пятиоксида азота (25° С)

Растворитель	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
Газовая фаза	3,38	106
Четыреххлористый углерод	4,69	102
Хлороформ	3,72	105
Пентахлорэтан	4,30	109
Бром	4,27	101

Таблица 9

Взаимодействие иодистого этила и триэтиламина (100° С)

Растворитель	$k \cdot 10^5, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	$E, \text{кДж/моль}$
Гексан	0,5	66,7
Толуол	25,3	54,2
Бензол	39,8	46,3
Циклопентан	265,0	49,9
Нитробензол	1383,0	49,9

меним в (XVIII.17) константу K^* константой K_a^*

$$k = \frac{RT}{N_0 h} K_a^* \frac{\gamma_{\text{AB}} \gamma_{\text{D}}}{\gamma^*}, \quad (\text{XVIII.19})$$

Для реакций в газах можно принять, что коэффициенты активности исходных веществ и активного комплекса равны единице. Поэтому константа скорости для данной реакции, протекающей в газовой фазе, равна:

$$k_r = \frac{RT}{N_0 h} K_a^*. \quad (\text{XVIII.20})$$

Используя это выражение, получим уравнение для расчета константы скорости той же реакции в растворе:

$$k_p = k_r \frac{\gamma_{\text{AB}} \gamma_{\text{D}}}{\gamma^*}. \quad (\text{XVIII.21})$$

Если $\gamma_{\text{AB}} \approx \gamma_{\text{D}} \approx \gamma^* \approx \gamma_m$, то реакция в растворе должна протекать примерно в γ_m раз быстрее. Допустим, что $\gamma_m = 100$ (случай плохо растворимых газов), тогда

$$k_p = k_r \gamma_m = 100 k_r,$$

т. е. реакция в растворе протекает примерно в 100 раз быстрее, чем в газовой фазе.

Однако наши рассуждения касались пока лишь бимолекулярных реакций. Если повторить все рассуждения и применить все формулы

для мономолекулярных реакций, то для них

$$k_p = k_r \frac{\gamma_{AB}}{\gamma^*}.$$

Отсюда

$$k_p \approx k_r \frac{\gamma_m}{\gamma^*} \approx k_r,$$

т. е. скорость мономолекулярных реакций в растворах и в газовой среде должна быть близкой, независимо от природы растворителя.

ГЛАВА XIX

ЦЕПНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

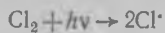
§ 1. Цепные реакции. Цепными называются реакции, протекающие с участием химически активных частиц (свободных атомов и радикалов) и состоящие из большого количества повторяющихся стадий. Изучение цепных реакций имеет большое значение для исследования процессов горения, крекинга нефти, производства пластмасс, атомных процессов. Теория цепных реакций разрабатывалась Нернстом, Боденштейном, Гиншельвудом, и, особенно Н. Н. Семеновым и его школой.

Для цепных реакций наблюдается ряд закономерностей, не позволяющий объяснить механизм их протекания простой перегруппировкой атомов. Например, для цепных разветвленных реакций характерна зависимость скорости от размеров, формы и материала реакционного сосуда, от ничтожных добавок посторонних веществ; наблюдается резкое увеличение скорости для определенного интервала давлений и др.

Участие радикалов и иных активных частиц в цепных реакциях доказано химическими, спектроскопическими, ЭПР-методами и др. Несмотря на то что такие частицы вследствие своей валентной ненасыщенности и высокой химической активности существуют лишь очень недолго, они легко вступают во взаимодействие с обычными, устойчивыми молекулами и переводят их в активное состояние. Эти молекулы, в свою очередь, испытывают дальнейшие превращения, в результате которых вновь возникают активные частицы. Первичная реакция, начатая одной активной частицей, может затем вызвать целую цепь дальнейших стадий. Раз начавшаяся цепная реакция продолжается до тех пор, пока не прореагирует все вещество или пока активные частицы по каким-либо причинам не исчезнут.

Типичным примером цепной реакции может служить взаимодействие хлора с водородом на свету. Если, хотя бы очень кратковременно, подвергнуть смесь Cl_2 и H_2 интенсивному освещению, то происходит быстрое образование хлористого водорода. Объяснение особенностей кинетики этой реакции состоит в следующем (Нернст). Сначала фотон поглощается молекулой хлора, связь $\text{Cl}-\text{Cl}$ разрывается и

образуются свободные атомы хлора:



Реакции, в которых возникают первичные активные частицы, называют *реакциями зарождения цепи*. Затем следует группа *реакций развития*, или *роста цепи*, протекающих с участием активных частиц:



В результате этих реакций вновь образуются активные частицы. Повторяющиеся стадии называются *звеньями цепи*. Наконец, имеются реакции, называемые *обрывом цепи*, которые приводят к исчезновению активных частиц:



Реакции зарождения цепи вызываются не только действием света или иной реакцией. Активные частицы могут появиться при термической диссоциации, в электрическом разряде. Они образуются из добавленных к реакционной смеси инициаторов, малоустойчивых веществ, легко распадающихся с образованием радикалов. Таким веществом, например, может служить перекись бензоила, распадающаяся по реакции:



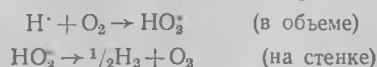
Известны каталитические способы генерации активных частиц. Например, атомарный водород может быть получен на поверхности катализатора — губчатой платины:



В некоторых случаях активные частицы в небольшом количестве могут возникнуть при благоприятных столкновениях молекул реагентов. Так, в смеси водорода и кислорода есть небольшая вероятность следующих реакций:

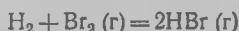


Реакции обрыва цепи чрезвычайно редко осуществляются путем двойных столкновений активных частиц. Дело в том, что образовавшаяся после такого столкновения молекула обладает повышенной энергией и может опять распасться на активные частицы. Чтобы этого не произошло, избыток энергии должен быть передан какой-то третьей частице М — молекуле примеси или стенке сосуда. По этой причине скорость цепных реакций сильно зависит от состояния поверхности реакционного сосуда, а также весьма чувствительна к различного рода примесям. Примеси понижают скорость цепных реакций: 1) вследствие увеличения тройных столкновений по реакции типа: $2\text{H}^\cdot + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}^*$; 2) за счет образования с атомами или радикалами менее активных промежуточных соединений, которые далее распадаются на простые молекулы. Так, реакция синтеза хлористого водорода сильно замедляется даже следами кислорода в смеси H_2 и Cl_2 . Причиной являются следующие реакции обрыва



Обрыв цепей может также происходить путем адсорбции активных частиц на стенках сосуда, содержащего реагирующие вещества. Этим объясняется зависимость скорости цепных реакций от материала сосуда. Так, например, покрытие стенок парафином сильно увеличивает скорость цепных реакций. Это связано с низкой адсорбционной способностью парафина.

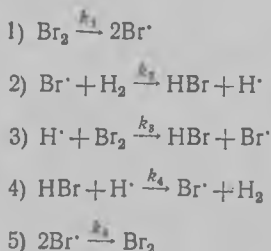
§ 2. Кинетика неразветвленных цепных реакций. Цепные реакции могут протекать по очень сложному кинетическому закону и могут не иметь определенного порядка. Так, кинетическое уравнение для реакции образования бромистого водорода



в соответствии с опытными данными записывается так:

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{d\tau} = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}} \quad (\text{XIX.1})$$

где k и k' — константы. Покажем, что это уравнение согласуется со следующим механизмом реакции:



где k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 — константы скорости.

Рассмотрим стационарный ход реакции, когда концентрации атомов водорода и брома, являющихся промежуточными продуктами, с течением времени не изменяются. Запишем условия стационарности математически. Составим выражения для скорости образования атомов водорода и скорости образования атомов брома и приравняем их нулю:

$$\begin{aligned} w_{\text{Br}\cdot} &= w_1 - w_2 + w_3 + w_4 - w_5 = 0; \\ w_{\text{H}\cdot} &= w_2 - w_3 - w_4 = 0. \end{aligned} \quad (\text{XIX.2})$$

Поэтому $w_{\text{Br}\cdot} + w_{\text{H}\cdot} = w_1 - w_5 = k_1 c_{\text{Br}_2} - k_5 c_{\text{Br}\cdot}^2 = 0$ и $c_{\text{Br}\cdot} = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} c_{\text{Br}_2}}$. Из (XIX.2) получается:

$$k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}\cdot} - k_3 c_{\text{H}\cdot} c_{\text{Br}_2} - k_4 c_{\text{HBr}} c_{\text{H}\cdot} = 0.$$

Отсюда

$$c_{\text{H}\cdot} = \frac{k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}\cdot}}{k c_{\text{Br}_2} + k_4 c_{\text{HBr}}}.$$

Составим уравнение скорости суммарной реакции:

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = k_2 c_{\text{Br}} \cdot c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} \cdot c_{\text{Br}_2} - k_4 c_{\text{HBr}} c_{\text{H}}.$$

и подставим в него значения концентраций атомов водорода и брома:

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + \frac{k_4 c_{\text{HBr}}}{k_3 c_{\text{Br}_2}}}. \quad (\text{XIX.3})$$

Это уравнение в точности соответствует эмпирическому уравнению (XIX.1), если принять, что $2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} = k$ и $\frac{k_4}{k_3} = k'$.

§ 3. Разветвленные цепные реакции. Реакция синтеза хлористого водорода — пример простой цепи. В этом случае количество перво-



Рис. 82. Схема разветвленной цепной реакции

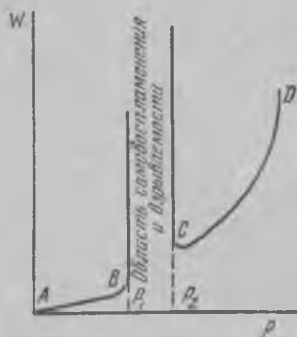
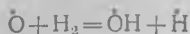
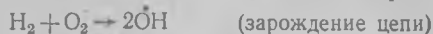


Рис. 83. Зависимость скорости от давления для цепной разветвленной реакции

начально возникших частиц не изменяется. Взамен какой-либо одной активной частицы, вступившей в отдельную стадию, опять образуется одна новая активная частица. Когда же расход одной или нескольких активных частиц приводит к образованию большего количества таких частиц, реакция называется *разветвленной*. Схема разветвленной реакции для случая, когда одна активная частица приводит к образованию двух новых частиц, приведена на рис. 82. Примером разветвленной цепи реакции может служить горение водорода:



.....



Для зарождения цепи при высокой температуре достаточно прямого взаимодействия водорода с кислородом. Особенность развития цепи состоит в том, что поглощение одного радикала $\dot{\text{O}}\text{H}$, первоначально необходимого для совершения этой группы реакций, приводит затем к образованию трех новых радикалов ($\dot{\text{O}}\text{H}$, $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{H}}$).

Весьма своеобразна зависимость скорости разветвленных цепных реакций от давления (рис. 83). С повышением давления первоначально почти совсем не идущая реакция может принять взрывной характер, но при еще больших давлениях опять прекратится. Это объясняется тем, что при малых давлениях столкновения между частицами газа настолько редки, что активные частицы свободно достигают стенки сосуда и дезактивируются на ней. Таким образом, они не успевают

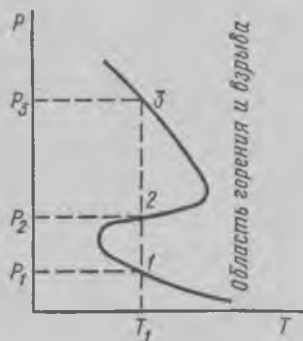


Рис. 84. Зависимость пределов самовоспламенения и взрываемости от температуры

принять участие в реакциях развития цепи. С другой стороны, при слишком высоких давлениях часто происходят тройные столкновения в объеме газа, также приводящие к прекращению реакции. И лишь в некотором промежуточном интервале давлений обрывы цепей как на стенках сосуда, так и в объеме смеси не слишком велики; в реакцию вовлекается большое количество молекул реагентов, и она протекает с большой скоростью.

Давления, в интервале которых происходит резкое увеличение скорости цепной реакции, называются *верхним и нижним пределами самовоспламенения, или взрываемости*. Ввиду того что при малых давлениях решающее значение имеют обрывы на стенках, нижний предел воспламенения заметно зависит от материала и размеров реакционного сосуда, но мало меняется с температурой. Можно считать, что при прочих равных условиях скорость цепной реакции пропорциональна квадрату диаметра сосуда. Верхний предел воспламенения мало зависит от формы сосуда и сильно от температуры и наличия примесей.

На рис. 84 представлена качественная зависимость пределов взрываемости от температуры. Точка 1 отвечает нижнему, а точка 2 — верхнему пределу взрываемости при температуре T_1 . На рисунке показан, кроме того, и третий предел взрываемости (точка 3), который наблюдается для некоторых реакций. Третий предел чаще всего обусловлен развитием так называемого теплового взрыва. Он возможен для экзотермических реакций и связан с разогреванием смеси и ускорением реакции вследствие недостаточного теплоотвода.

§ 4. Кинетика разветвленных цепных реакций. Выведем общее кинетическое уравнение разветвленных цепных реакций, позволяющее объяснить некоторые из перечисленных фактов. Введем следующие обозначения: n — количество активных частиц, имеющихся в ре-

акционной смеси в момент времени τ ; τ_0 — среднее время их жизни; α — вероятность продолжения цепи; β — вероятность обрыва цепи; δ — вероятность разветвления цепи; n_0 — количество активных частиц, образующихся в смеси за единицу времени в стадии зарождения цепи. Очевидно, из общего количества активных частиц n , существующих в течение времени τ_0 , $n\alpha$ продолжают цепь, $n\beta$ расходуются на обрывы и $n\delta$ идут на разветвления. Будем рассматривать случай, когда в результате одного разветвления образуется лишь одна дополнительная активная частица (т. е. в стадии разветвления расходуются одна активная частица, а образуется две). Скорость цепной реакции будем характеризовать изменением количества активных частиц за единицу времени, $dn/d\tau$.

Поскольку в стадиях зарождения и разветвления цепи активные частицы появляются, а в стадии обрыва исчезают, то

$$\frac{dn}{d\tau} = n_0 + \frac{n\delta}{\tau_0} - \frac{n\beta}{\tau_0}, \quad (\text{XIX.4})$$

$$\frac{dn}{d\tau} = n_0 - mn,$$

где $m = \frac{\beta - \delta}{\tau_0}$ — постоянная величина. Разделим переменные и проинтегрируем:

$$\frac{dn}{n_0 - mn} = d\tau$$

$$\ln \frac{n_0 - mn}{n_0} = -m\tau \quad \text{или} \quad 1 - \frac{m}{n_0} n = e^{-m\tau}.$$

Откуда $n = n_0/m (1 - e^{-m\tau})$. И наконец, заменяя m его значением, получим интересное нас кинетическое уравнение:

$$n = \frac{\tau_0}{\beta - \delta} n_0 \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau_0} \tau} \right). \quad (\text{XIX.5})$$

Проанализируем его при условии $\beta - \delta > 0$. Это означает, что разветвления цепи происходят относительно реже обрывов. В этом случае n растет и при $\tau \rightarrow \infty$ стремится к значению

$$n_{\infty} = \frac{\tau_0 n_0}{\beta - \delta},$$

следовательно, можно написать:

$$n = n_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau_0} \tau} \right).$$

Отсюда видно, что через достаточно большой промежуток времени n практически не изменяется и реагирующая система достигает стационарного состояния. Изменение величины n со временем для рассматриваемого случая представлено на рис. 85 (кривая 1).

Другой возможный случай состоит в том, что $\beta - \delta < 0$, а следовательно, разветвления цепи происходят чаще обрывов. Количество активных частиц в этом случае постоянно растет, стремясь к беско-

нечно большой величине. Реакция протекает с самоускорением и со взрывом. Зависимость n от времени представлена на рис. 85, кривая 2. Из рисунка видно, что в начальные моменты процесс практически не развивается. Скорость становится заметной лишь после некоторого скрытого (индукционного) периода, связанного с накоплением достаточного количества активных частиц, а затем постоянно растет.



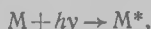
Рис. 85. Кинетическая кривая накопления активных частиц (n) в разветвленной цепной реакции для случая, когда разветвления происходят реже обрывов:

1 — $\beta - \delta > 0$; 2 — $\beta - \delta < 0$

§ 5. Фотохимические реакции. Фотохимическими называются реакции, протекающие под действием света, а также невидимых лучей, близких по длине волны к видимому свету. В отличие от так называемых термических реакций, в которых энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера, обеспечивается за счет кинетической энергии наиболее быстро движущихся молекул, в случае фотохимических реакций дополнительная энергия приносится излучением.

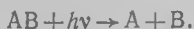
Механизмы фотохимических реакций разнообразны. Несмотря на это, во всех случаях можно выделить *первичные процессы*, непосредственно вызываемые действием света, и *вторичные реакции*, не требующие освещения для своего протекания и называемые поэтому *темновыми*. К первичным процессам относятся следующие.

1. Возбуждение молекул или атомов, в результате чего образуются менее устойчивые частицы, способные к дальнейшим превращениям. Такая реакция записывается в виде уравнения

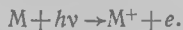


где $h\nu$ — световой квант, а M^* — возбужденная молекула.

2. Диссоциация молекул на атомы или радикалы (фотолиз):



3. Ионизация молекул или атомов с выделением электрона (фотоэффект):



Активные частицы, образовавшиеся в первичных процессах, могут вступать в химическое взаимодействие с обычными молекулами. Они, очевидно, могут и дезактивироваться, отдавая избыточную энергию путем излучения или превращения ее в теплоту. Активная частица может передавать свою энергию молекуле другого вещества, а та затем вступать в химическую реакцию. Примером такого процесса, называемого *сенсibilизацией*, является диссоциация молекулярного водорода в присутствии паров ртути:



В соответствии с законом, установленным Гротгусом (1817) и Дрепером (1839), химически активным является лишь то излучение, которое поглощается реакционной смесью. (I закон фотохимии).

Пользуясь законом Ламберта—Бера (III.7), можно найти энергию света, поглощенного за единицу времени:

$$Q = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\epsilon n l}), \quad (\text{XIX.6})$$

где n — число поглощающих свет молекул в единице объема.

Наиболее важным для фотохимии является закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна (1912). По этому закону каждый поглощенный квант света вызывает превращение одной молекулы (II закон фотохимии).

Данная эквивалентность справедлива лишь для первичных реакций. Количество молекул, участвующих в фотохимической реакции, может сильно отличаться от числа поглощенных фотонов. Величина γ , равная отношению числа n_p прореагировавших молекул к числу n_ϕ поглощенных фотонов, называется *квантовым выходом*

$$\gamma = n_p / n_\phi. \quad (\text{XIX.7})$$

Пользуясь понятием квантового выхода и уравнением (XIX.6), найдем скорость фотохимической реакции, выраженную количеством молекул, вступающих в реакцию за единицу времени:

$$w = \frac{dn_p}{d\tau} = \gamma \frac{dn_\phi}{d\tau} = \frac{\gamma}{d\tau} \frac{Q d\tau}{h\nu}$$

или

$$w = \gamma \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-\epsilon n l}). \quad (\text{XIX.8})$$

Отсюда видно, что скорость фотохимической реакции пропорциональна интенсивности света, действующего на вещество, растет с ростом концентрации вещества и длиной l пути луча в растворе. Скорость реакции обратно пропорциональна частоте света. Последнее объясняется тем, что рост γ увеличивает энергию $h\nu$ каждого фотона и уменьшает их количество $I_0/h\nu$.

По закону фотохимической эквивалентности квантовый выход для первичных реакций должен быть равен единице. Для всей фотохимической реакции в целом он может сильно отличаться от единицы вследствие развития вторичных реакций. По этой причине величина γ служит основой при классификации фотохимических реакций.

Реакция с квантовым выходом $\gamma = 1$. К числу таких сравнительно малочисленных реакций относятся образование перекиси водорода из газообразной смеси водорода с кислородом, разложение сероводорода в бензольном растворе.

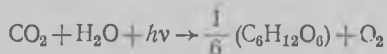
Реакции с квантовым выходом $\gamma < 1$. Обычно $\gamma < 1$ для реакций в газах, находящихся под малым давлением. Низкие давления благоприятны для дезактивации части возбужденных молекул путем испускания света, поэтому квантовый выход понижается. К этой же группе относятся многие реакции в растворах. Здесь одной из причин понижения квантового выхода является рекомбинация воз-

никших при фотодиссоциации активных частиц. Молекулы растворителя облегчают процесс дезактивации, играя роль третьих частиц, уносящих избыточную энергию. Например, в реакции фотолиза аммиака квантовый выход равен 0,2. Исходя из этого предложен следующий механизм разложения аммиака:



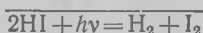
Вероятность последней реакции в три раза больше вероятности первой, поэтому три четверти продуктов первичной реакции вновь образуют исходные молекулы аммиака.

Важнейшая реакция синтеза углеводов в растениях

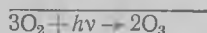
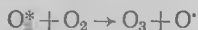


имеет $\gamma \approx 0,1$. Реакция сенсibilизируется хлорофиллом.

Реакции с квантовым выходом $\gamma > 1$. Примером является реакция фотолиза иодистого водорода:



Как видно, один квант света вынуждает вступать в реакцию две молекулы иодистого водорода, поэтому $\gamma = 2$. К этому же типу относится реакция образования озона из кислорода при давлении $48 \cdot 10^5$ Па (47,5 атм), имеющая квантовый выход, равный трем. Реакция протекает следующим образом:



Реакция с $\gamma \gg 1$. Очень большим квантовым выходом характеризуются фотохимические цепные реакции. Например, рассмотренная ранее реакция образования хлористого водорода имеет $\gamma \approx 10^5$.

С термодинамической точки зрения фотохимические реакции разделяются на две группы. Одни из них способны в данных условиях протекать самопроизвольно и без воздействия света ($\Delta G < 0$). Другие без воздействия освещения в данных условиях протекать не могут вообще ($\Delta G > 0$). В первом случае свет играет роль источника дополнительной энергии, требующейся для преодоления энергетического барьера и возбуждения реакции. Реакции этого типа называются *фотокаталитическими*. Количество прореагировавшего вещества здесь может быть непропорциональным количеству поглощенной световой энергии.

К фотокаталитической реакции относится реакция синтеза бромистого водорода. Экспериментальные кинетические уравнения этой реакции в темноте и на свету сходны:

$$\omega = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}} \quad (\text{в темноте});$$

$$\omega = \frac{k c_{\text{H}_2} I^{1/2}}{1 + k' \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}} \quad (\text{на свету}).$$

Уравнения отличаются тем, что в одном из них вместо концентрации молекул брома стоит величина интенсивности поглощенного света. Это дает основание утверждать, что механизм обеих реакций отличается лишь характером стадии зарождения цепи:



Действительно, при избытке молекул Br_2 величину c_{Br_2} можно считать постоянной. Концентрация фотонов $c_{h\nu}$ характеризуется интенсивностью поглощенного света I , поэтому скорость фотохимического зарождения цепи должна быть пропорциональной величине I . Ввиду того что все последующие стадии процесса предполагаются одинаковыми, итоговое кинетическое уравнение обычного синтеза HBr должно отличаться от итогового уравнения фотохимического синтеза заменой концентрации молекулярного брома на интенсивность поглощенного света.

В реакциях второй группы реакционная смесь при освещении получает дополнительную энергию, ΔG становится отрицательным и реакция оказывается возможной. Количество прореагировавших веществ для таких реакций пропорционально количеству поглощенной световой энергии. К реакциям данного типа относятся многие реакции фотохимического разложения.

Фотохимические реакции отличаются слабой зависимостью скорости от температуры ($k_{t+10}/k_t \approx 1,2 \div 1,5$). Это объясняется тем, что за счет поглощения света в первичных реакциях приобретаетась настолько большая энергия, что повышение температуры может изменить ее лишь незначительно.

§ 6. Особенности гетерогенных процессов. Гетерогенными называются процессы, происходящие на поверхности раздела соприкасающихся фаз. Сюда относятся такие химические процессы, как горение топлива, окисление металлов кислородом воздуха, реакции, протекающие на поверхности катализаторов, а также многие физические процессы: растворение газов и твердых тел в жидкостях, кристаллизация чистых жидкостей и растворов и др.

Скорость гетерогенных процессов зависит от размеров и состояния поверхности раздела фаз, а также от скорости их относительного движения. Гетерогенные процессы многостадийны. Кроме основного процесса, протекающего на поверхности раздела фаз, обязательны стадии подвода к этой поверхности исходных веществ и отвода от нее продуктов реакции. Ввиду того что эти стадии протекают последовательно,

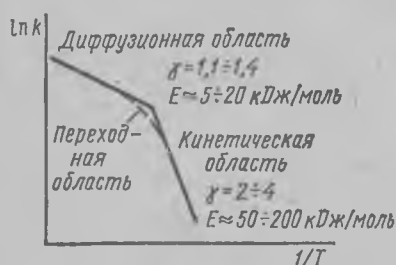


Рис. 86. Влияние температуры на константу скорости гетерогенной реакции:

$\gamma = K_2/K_1 + 10^\circ$ — температурный коэффициент скорости; E — энергия активации

сильнее влияет на скорость химических процессов, чем на диффузию, поэтому гетерогенная химическая реакция при повышении температуры может перейти из кинетической области в диффузионную.

Диффузия имеет большое значение в гетерогенных процессах, поскольку за счет ее происходит изменение концентрации в приповерхностном слое, влияющее на кинетику процесса. Диффузия описывается законами Фика.

Первый закон Фика утверждает, что масса вещества dm , переносимого путем диффузии в направлении оси x через перпендикулярную этому направлению площадку, пропорциональна площади S этой площадки, времени dt и градиенту концентрации $\frac{dc}{dx}$ вдоль выбранного направления:

$$dm = -DS \frac{\partial c}{\partial x} dt \quad \text{или} \quad w_d = \frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}, \quad (\text{XIX.9})$$

где D — коэффициент диффузии; $w_d = dm/dt$ — скорость диффузии. Знак минус в уравнении (XIX.9) указывает на то, что процесс диффузии направлен в сторону понижения концентрации.

Коэффициент диффузии зависит от температуры; для жидких и газовых сред он увеличивается с ростом температуры на 10° примерно на 20%. Характер зависимости D от температуры приближенно описывается уравнением $D = Be^{-E/RT}$, аналогичным уравнению Аррениуса. Однако величина энергии активации диффузионного процесса E обычно не превышает 5—20 кДж/моль, т. е. она значительно меньше энергии активации большинства химических реакций. Поэтому температура намного слабее влияет на скорость диффузионных процессов, чем химических.

Зависимость изменения концентрации в объеме одной из соприкасающихся фаз от времени устанавливается *вторым законом Фика*:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (\text{XIX.10})$$

При *стационарной диффузии* концентрация изменяется только с расстоянием x , а от времени не зависит. В этом случае $\partial c / \partial \tau = 0$ и из уравнения (XIX.10) получаем: $\partial c / \partial x = dc / dx = a = \text{const}$, а затем

$$c = c_0 + ax, \quad (\text{XIX.11})$$

где c_0 соответствует координате $x = 0$.

Таким образом, при стационарной диффузии концентрация изменяется вдоль направления диффузии линейно, а градиент концентрации может быть записан с помощью конечных величин:

$$a = \frac{dc}{dx} = \frac{c - c_0}{\delta}, \quad (\text{XIX.12})$$

где c и c_0 — значения концентраций при $x = \delta$ и $x = 0$.

Подставив выражение (XIX.12) в (XIX.9), получим *уравнение стационарной диффузии*

$$w_d = \frac{dm}{d\tau} = DS \frac{c_0 - c}{\delta}$$

или

$$w_d = \beta (c_0 - c), \quad (\text{XIX.13})$$

где β — так называемый коэффициент массопередачи.

Рассмотрим гетерогенную химическую реакцию, которая имеет первый порядок и протекает стационарно. Предположим, что в суммарном процессе можно выделить лишь две последовательные стадии: собственно химическую реакцию и процесс диффузии, которым обеспечивается необходимый транспорт реагентов к поверхности (для простоты считаем, что отвод продуктов реакции происходит очень быстро и его можно не учитывать). Вследствие стационарности процесса не происходит накопления исходных веществ или продуктов реакции, поэтому скорости обеих стадий должны быть одинаковы, следовательно, $kc = \beta (c_0 - c)$. Найдем отсюда концентрацию c вещества на поверхности раздела фаз и вставим в уравнение скорости реакции первого порядка:

$$w = \frac{\beta c_0}{k + \beta}$$

или

$$w = \frac{c_0}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}}. \quad (\text{XIX.14})$$

Дроби, стоящие в знаменателе уравнения (XIX.14), можно назвать соответственно диффузионным ($1/\beta$) и химическим ($1/k$) сопротивлением.

В одном из предельных случаев, когда $k \gg \beta$, скорость реакции равна βc_0 и определяется величиной β , характеризующей диффузию. Процесс протекает в диффузионной области. В другом случае $\beta \gg k$

и $\omega = kc_0$. Следовательно, суммарный процесс определяется химической стадией и протекает в кинетической области. В остальных случаях скорость суммарного процесса зависит от скоростей обеих рассматриваемых стадий.

§ 7. Растворение твердых тел и газов в жидкостях. А. Н. Щукаревым была экспериментально установлена следующая формула скорости растворения твердого тела в жидкости:

$$\omega_p = kS(c_{\text{нас}} - c), \quad (\text{XIX.15})$$

где S — величина поверхности соприкосновения твердого тела с жидкостью; c — концентрация растворяющегося вещества в глубине жидкости; $c_{\text{нас}}$ — концентрация насыщенного раствора; k — некоторый коэффициент, зависящий от температуры, природы тел и условий растворения. Уравнение (XIX.15) показывает, что скорость растворения твердого тела тем больше, чем больше величина поверхности соприкосновения фаз и разность между достигнутой в данный момент концентрацией и максимально возможной в рассматриваемых условиях.

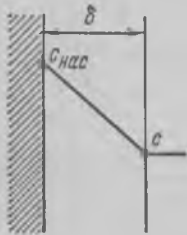


Рис. 87. Изменение концентраций в пределах диффузионного слоя при стационарном процессе растворения

В. Нернст предположил, что жидкость около поверхности твердого тела образует особый, так называемый *диффузионный слой*, за пределами которого при хорошем перемешивании концентрация всюду поддерживается одинаковой, а сам диффузионный слой остается неподвижным. Кроме того, он считал, что скорость самого растворения значительно больше скорости диффузии и что непосредственно у самой поверхности твердого тела раствор близок к насыщению (рис. 87).

Эти предположения согласуются с уравнением (XIX.15), так как скорость стационарного процесса, включающего диффузию в качестве лимитирующей стадии, по уравнению (XIX.13) должна быть пропорциональна величине $c_{\text{нас}} - c$ (здесь $c_0 = c_{\text{нас}}$). При этом $k = D/\delta$.

Процесс растворения газа в жидкости отличается от растворения твердых тел тем, что около поверхности раздела фаз возникают два диффузионных слоя. Один из них примыкает к поверхности раздела со стороны газовой фазы, а другой — со стороны жидкости. Диффузионный слой, расположенный в газовой фазе, обеспечивает подвод к поверхности жидкости молекул одного из имеющихся в этой фазе компонентов. Переход молекул этого компонента в глубину жидкой фазы обеспечивается другим диффузионным слоем, расположенным в жидкости. В зависимости от соотношения скоростей диффузии в этих слоях суммарный процесс может лимитироваться диффузией в одном из слоев или определяться обоими слоями.

Пусть, например (рис. 88), из газовой смеси поглощается жидкостью хорошо растворимый газ (например, аммиак поглощается водой). В этом случае градиент концентрации в газовой фазе может достичь предельного значения, так как концентрация газа у поверхности

жидкости становится близкой нулю и дальше уменьшиться не может. Тогда диффузия в газовой фазе окажется наиболее медленной стадией и будет тормозить суммарный процесс. Для ускорения процесса целесообразно перемешивать газ, что повышает скорость диффузии в газе за счет уменьшения толщины газового диффузионного слоя и соответствующего увеличения градиента концентрации.

При поглощении малорастворимого газа (например, кислорода) предельного значения достигает градиент концентрации в жидкости и суммарный процесс лимитируется диффузией в жидкой фазе (рис. 89). В этом случае целесообразно перемешивать жидкость.

Дальнейшие исследования показали, что теория Нернста не вполне соответствует действительности. Вычисленная на основе рассмотренных формул толщина диффузионного слоя δ оказалась настолько большой (порядка миллиона молекулярных слоев), что нельзя считать его невовлекаемым в процесс перемешивания. В действительности перенос вещества между поверхностью раздела фаз и их внутренними участками обеспечивается не только молекулярной диффузией, но и конвекцией, связанной с движением слоев вещества (*конвективная диффузия*). Поэтому распределение концентрации в слое у поверхности раздела фаз не должно подчиняться линейному закону. Кроме того, несмотря на то что формула (XIX.15) во многих случаях практически выполняется, входящая в постоянную $k = D/\delta$ величина δ не имеет определенного физического смысла и не соответствует действительному околоповерхностному слою; она может быть названа лишь эффективной толщиной диффузионного слоя. Величина δ равна толщине воображаемого диффузионного слоя, который в соответствии с изложенными взглядами Нернста обеспечивал бы доставку веществ к поверхности раздела фаз лишь путем молекулярной диффузии. Расчеты, проведенные для отдельных случаев конвективной диффузии, показали, что эффективная толщина диффузионного слоя зависит от характера движения перемешиваемых фаз (отсутствие или наличие завихрений, скорости перемешивания) и от свойств веществ.

§ 8. Закономерности образования новых фаз. В ряде случаев в гетерогенных процессах образуются новые конденсированные фазы. При этом новая фаза сначала появляется в виде небольших кристалликов или капелек («зародышей»), которые обладают избыточным запасом энергии и поэтому в дальнейшем самопроизвольно объединяются.

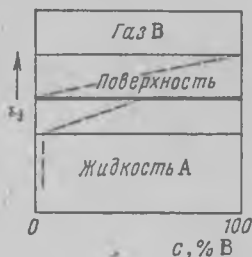


Рис. 88. Схема распределения концентрации газа в двойном диффузионном слое при большой растворимости газа в жидкости



Рис. 89. Схема распределения концентрации газа в двойном диффузионном слое при малой растворимости газа в жидкости

Образование зародышей новой фазы происходит в результате флуктуаций, т. е. самопроизвольного отклонения от равновесного распределения молекул и временного скопления небольшого количества молекул в отдельных участках старой фазы. В тех случаях, когда новая фаза термодинамически более устойчива, чем старая, существует некоторый критический размер зародышей, могущих участвовать в образовании новой фазы. Зародыши меньшего размера, чем критический, имеют тенденцию к исчезновению. Теория процессов, связанных с образованием новых фаз, разработана Гиббсом, Фольмером, Френкелем, Тамманом, Даниловым и др.

Остановимся на кратком рассмотрении кинетики кристаллизации жидкостей. В теории кристаллизации считается, что скорость образования кристаллических зародышей зависит от вероятности W их образования путем флуктуаций и скорости доставки u молекул вещества внутри жидкости к поверхности зародыша

$$\omega = K_1 W u, \quad (\text{XIX.16})$$

где K_1 — коэффициент пропорциональности. Величины W и u выражаются уравнениями:

$$\begin{aligned} W &= K_2 e^{-\frac{A_{\text{кр}}}{RT}}; \\ u &= K_3 e^{-\frac{E}{RT}}, \end{aligned} \quad (\text{XIX.17})$$

где $A_{\text{кр}}$ — работа, необходимая для образования кристаллического зародыша; E — энергия активации процесса доставки вещества к поверхности зародыша; K_2 и K_3 — постоянные коэффициенты. Очевидно, величина $A_{\text{кр}}$ должна быть больше для поверхностей с большим коэффициентом поверхностного натяжения σ . С этим согласуется получаемая в теории формула:

$$A_{\text{кр}} = K_4 \frac{\sigma^3}{(\Delta T)^2}, \quad (\text{XIX.18})$$

где $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$ — это переохлаждение жидкости (разница между температурой T , при которой начинается кристаллизация, и равновесной температурой плавления $T_{\text{пл}}$).

Объединяя уравнения (XIX.16), (XIX.17) и (XIX.18), получим:

$$\omega = K e^{-\frac{K' \sigma^3}{T (\Delta T)^2}} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (\text{XIX.19})$$

где K и K' — постоянные. Из уравнений (XIX.17 — XIX.19) следует, что с ростом переохлаждения ΔT вероятность образования зародышей растет, а скорость доставки молекул жидкости к их поверхности уменьшается. В результате, скорость ω образования кристаллических зародышей проходит через максимум, соответствующий определенному переохлаждению ΔT . Рост образовавшихся зародышей сопровождается выделением теплоты, что обычно приводит к повышению температуры до температуры плавления.

Теория кристаллизации позволяет объяснить переход ряда веществ в стеклообразное состояние. Из (XIX.16 и XIX.17) видно, что незначительная скорость образования кристаллических зародышей может быть обусловлена малой величиной W , что характерно для веществ со сложным строением молекул и кристаллов, или большой величиной энергии активации E , которая наблюдается у жидкостей с повышенной вязкостью. При быстром охлаждении подобных жидкостей кристаллические зародыши не успевают заметно вырасти и вещество переходит в стеклообразное состояние.

С помощью уравнения (XIX.19) можно объяснить влияние на кристаллизацию добавок посторонних веществ, с помощью которых изменяют скорость кристаллизации и выбирают необходимую для кристаллизации величину переохлаждения. Нерастворимые примеси, находящиеся в жидкости в мелкодисперсном состоянии, обычно понижают работу $A_{кр}$, необходимую для образования кристаллического зародыша, и служат центрами кристаллизации. Даже ничтожное количество растворимых примесей при их адсорбции на поверхности зародышей может заметно уменьшить величину коэффициента поверхностного натяжения σ и сильно увеличить ω . Иногда наблюдается противоположный эффект, который объясняется затруднением процесса доставки молекул вещества через слой адсорбированной примеси к поверхности кристаллического зародыша. Растворимые примеси, влияющие на скорость кристаллизации, называются модификаторами. Применение модификаторов позволяет регулировать процесс кристаллизации и облегчает получение твердых веществ заданной структуры и с необходимыми свойствами.

ГЛАВА XX

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Особенности и классификация каталитических процессов. Каталитическими называются реакции, протекающие с участием катализаторов — веществ, не входящих в стехиометрическое уравнение и остающихся после реакции химически неизменными. Катализаторы вступают в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции, промежуточные вещества включаются в состав активного комплекса, а после реакции вновь выделяются. Катализаторы сильно влияют на скорость реакций, увеличивая ее в случае так называемого положительного катализа и понижая в случае отрицательного. Вещества, в присутствии которых скорость уменьшается, обычно называются *ингибиторами*. Иногда катализатором может быть один из продуктов реакции. Такая реакция называется *автокаталитической*. Например, восстановление окиси железа водородом

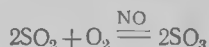


катализируется железом.

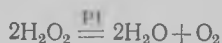
Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе и часто используются в промышленности. Большинство биологических

процессов катализируется и регулируется особыми веществами — ферментами. Промышленные реакции полимеризации, крекинга нефти, синтеза и других продуктов — преимущественно каталитические.

При *гомогенном катализе* катализатор и все реагирующие вещества составляют одну общую фазу, как, например, в реакции окисления двуокиси серы кислородом в присутствии окиси азота:

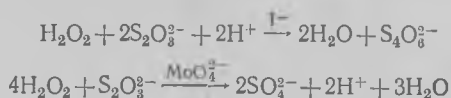


При *гетерогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор находятся в различных фазах, а каталитическая реакция протекает на поверхности раздела фаз. Такова, например, реакция разложения жидкой перекиси водорода на поверхности платинового катализатора:



Отметим некоторые общие свойства катализаторов. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, т. е. на величину константы равновесия $K = k_1/k_2$. Поэтому можно добиться значительной скорости экзотермических обратимых реакций при невысоких температурах (такие реакции протекают тем полнее, чем ниже температура, но без катализатора недостаточно быстро).

Катализаторы обладают избирательностью (селективностью) действия, т. е. каждый катализатор может преимущественно ускорять лишь некоторые реакции. Например, окись этилена можно получить из этилена только в присутствии Ag. Никель катализирует реакции гидрирования, но не окисления, а пятиокись ванадия, наоборот, хороший катализатор реакций окисления, но не гидрирования. Во многих случаях исходные вещества способны реагировать в различных термодинамически допустимых направлениях. Применяя селективно действующий катализатор, можно осуществить превращение только по одному какому-либо направлению. Так, например, перекись водорода может окислять тиосульфат в тетрагидрат в присутствии иона иода как катализатора, в присутствии же молибденовой кислоты образуется сульфат:



Для заметного каталитического действия обычно достаточно очень малого количества катализатора. Одна молекула катализатора может «заставить» вступить в реакцию миллионы молекул реагирующих веществ в секунду. В гомогенном катализе скорость реакции чаще всего пропорциональна концентрации катализатора. Влияние катализатора на скорость реакции характеризуется удельной *каталитической активностью*, за меру которой принимается скорость реакции в присутствии катализатора, отнесенная в гомогенном катализе к единице количества катализатора, а в гетерогенном — к единице поверхности катализатора.

Механизм действия катализаторов может быть очень сложным. Но всегда в присутствии катализатора реакция идет иначе, чем без него, через образование ряда промежуточных соединений. В каталитической реакции энергия активации даже самой медленной стадии меньше энергии активации некаталитической реакции, и общая скорость процесса возрастает. Так как энергия активации входит в показатель степени в уравнении Аррениуса, то даже сравнительно небольшое ее понижение ведет к сильному увеличению скорости.

Кроме изменения энергии активации присутствие катализатора может вызывать зарождение цепных реакций, облегчать необходимую ориентацию сталкивающихся молекул реагентов, приводить к замене трудно осуществимых стадий с тройными столкновениями на более вероятные стадии с двойными столкновениями и др.

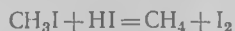
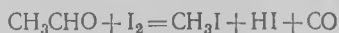
§ 2. Гомогенный катализ. Главным положением теории гомогенного катализа является представление о том, что в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные соединения катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с регенерацией катализатора. Так, окисление двуокиси серы кислородом в присутствии окиси азота идет через образование промежуточного соединения NO_2 :



В общем случае для реакции типа: $\text{A} + \text{B} = \text{P}$ образуется промежуточное соединение одного из реагентов с катализатором $\text{A} + \text{K} = \text{AK}$, затем это соединение взаимодействует с другим исходным веществом и дает продукты реакции и катализатор



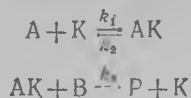
Термическое разложение ацетальдегида $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ катализируется парами иода. При 518°C энергия активации E этой реакции в отсутствие катализатора равна $191,1 \text{ кДж/моль}$; в присутствии же паров иода E снижается до $136,5 \text{ кДж/моль}$, а константа скорости возрастает примерно в $10\,000$ раз. Это происходит потому, что в присутствии паров иода реакция протекает в две стадии:



энергия активации которых меньше, чем энергия активации некаталитической реакции. Каталитическое разложение CH_3CHO — пример реакции, в которой промежуточные вещества устойчивы. Обычно же промежуточные соединения в гомогенных каталитических реакциях крайне неустойчивы и их нельзя изолировать. Их образование подтверждается различными физико-химическими методами (спектроскопия, ЭПР и т. д.).

При теоретическом рассмотрении кинетики гомогенных каталитических реакций часто предполагается, что промежуточные соединения находятся в равновесии с исходными веществами. Такие промежуточные соединения называют *веществами Аррениуса*. В этом случае схема

реакции типа $A + B = P$ запишется следующим образом:



Здесь k_1, k_2, k_3 — константы скорости реакций, указанных стрелками.

Так как считается, что промежуточное соединение находится в равновесии с исходными веществами, то $w_1 = w_2$. Отсюда, обозначая через c_K суммарную концентрацию катализатора, получим:

$$k_1 c_A (c_K - c_{AK}) = k_2 c_{AK}.$$

Найдем из этого уравнения концентрацию промежуточного соединения

$$c_{AK} = \frac{k_1 c_A c_K}{k_2 + k_1 c_A}$$

и подставим в выражение скорости реакции (ввиду того, что продукты последней стадии одновременно являются продуктами суммарной реакции, скорость данной реакции равна скорости последней стадии):

$$w = k_3 c_{AK} c_B = \frac{k_1 k_3 c_A c_B c_K}{k_2 + k_1 c_A}. \quad (XX.1)$$

Уравнение (XX.1) указывает на существование двух предельных случаев: 1) если $k_1 c_A \ll k_2$, то $w = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A c_B c_K$; 2) если $k_2 \ll k_1 c_A$, то $w = k_3 c_B c_K$.

В обоих случаях скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, как это обычно и бывает на практике. Суммарный порядок реакции по исходным веществам различен и принимает значение, равное единице или двум. Вне указанных предельных случаев порядок реакции дробный ($1 < n < 2$).

Промежуточные вещества, которые нельзя считать находящимися в равновесии с исходными веществами, называются *веществами Вант-Гоффа*. При рассмотрении кинетики реакций с промежуточными веществами Вант-Гоффа часто используется метод стационарных концентраций, т. е. предполагается, что концентрация промежуточного вещества с течением времени остается постоянной.

§ 3. Кислотно-основной катализ. В этом случае роль катализатора выполняют кислоты или основания. Сюда относятся большинство реакций в растворах, как, например, омыление эфиров, инверсия сахара, гидролиз крахмала, амидов, ацеталей и др. Чаше всего непосредственный каталитический эффект вызывается ионами гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- . Примем следующее выражение константы скорости реакции для этого случая:

$$k = k_0 + k_1 c_{H_3O^+} + k_2 c_{OH^-}, \quad (XX.2)$$

где k_0 — константа скорости реакции без катализатора; $c_{H_3O^+}$ — концентрация ионов гидроксония; c_{OH^-} — концентрация ионов гидроксид-

ла. Величины k_1 и k_2 называются *каталитическими константами*; они равны константе скорости данной реакции при концентрации катализатора (H_3O^+ или OH^-), равной единице.

В зависимости от соотношения в величинах каталитических констант и от кислотности раствора возможно, что константа скорости будет определяться лишь одним из членов уравнения (XX.2). Для достаточно кислых растворов

$$k = k_1 c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

или

$$\lg k = \lg k_1 - \text{pH}. \quad (\text{XX.3})$$

Для щелочных растворов

$$k = k_2 c_{\text{OH}^-} = k_2 \frac{k_{\text{в}}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}},$$

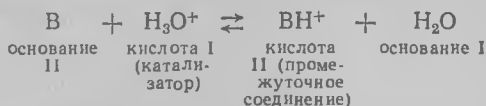
где $k_{\text{в}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-}$ — ионное произведение воды. Отсюда

$$\lg k = \lg k_2 k_{\text{в}} + \text{pH}. \quad (\text{XX.4})$$

Уравнения (XX.3), (XX.4) показывают, что при специфическом кислотно-основном катализе логарифм константы скорости реакции линейно зависит от величины pH раствора.

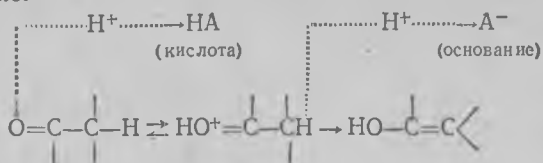
Подобно ионам H_3O^+ и OH^- действуют другие ионы и молекулы (NH_4^+ , HCO_3^- , CH_3COO^- , NH_3 и др.), являющиеся обобщенными кислотами и основаниями Бренстеда. В отличие от специфического катализа ионами H_3O^+ и OH^- катализ кислотами и основаниями Бренстеда называется *общим*.

Имеется много типов механизмов кислотно-основного катализа; некоторые из них приводят к общему, другие — к специфическому катализу. Во всех случаях действие катализатора обусловлено образованием активных промежуточных молекул, которые вступают в энергетически выгодные реакции, приводящие к превращению исходных веществ в продукты реакции и к регенерации молекул катализатора. В кислотном катализе промежуточное соединение возникает за счет перехода протона от молекулы катализатора (кислоты) к молекуле одного из реагирующих веществ, которая функционирует как соответствующее сопряженное основание. Если процесс идет в водном растворе, то его можно представить как протолитическую реакцию типа:



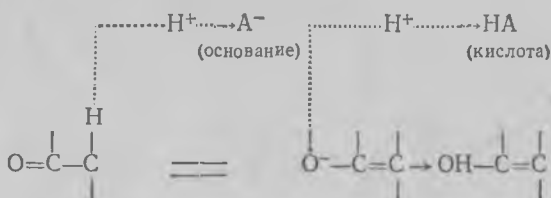
Наиболее простой механизм катализа кислотами состоит в следующем. Протон является сильным акцептором электронной пары, поэтому, присоединившись к молекуле реагирующего вещества (В), он вызывает внутримолекулярное превращение, направленное в сторону перераспределения и разрыхления химических связей. Далее протонированная промежуточная форма ВН^+ распадается, давая продукты реакции. Освободившийся в процессе распада протон может переходить к молекуле воды или какому-либо другому сопряженному осно-

ванию, присутствующему в растворе. При этом регенерируется молекула катализатора. Например, превращение кетона в енол происходит согласно схеме:



(Следует обратить внимание, что в процессе превращения происходят внутренние смещения электронов и что вследствие этого протон открывается от другой части промежуточного соединения.)

При катализе основаниями неустойчивая промежуточная частица получается за счет перехода протона от молекулы реагирующего вещества к основанию. Во второй стадии образовавшаяся частица акцептирует протоны из молекулы растворителя, либо из молекулы растворенного вещества. Так, енолизация кетона в присутствии основания идет путем следующих превращений:



§ 4. Гетерогенный катализ. Гетерогенный катализ позволяет интенсифицировать производственные процессы, использовать более доступные и дешевые исходные материалы, получать новые вещества с нужными свойствами. В настоящее время гетерогенно-каталитические процессы используются в таких важнейших производствах, как получение серной кислоты, синтез аммиака, метанола, получение синтетического топлива, искусственного каучука, пластических масс и т. д.

Активность гетерогенных катализаторов зависит от физического или химического сродства катализатора к одному или нескольким реагентам. Так, платина, никель, медь и палладий, катализирующие реакции гидрирования и дегидрирования, легко адсорбируют водород, образуя с ним поверхностные соединения типа $\text{Me}-\text{H}$, а палладий даже способен растворять его. Катализаторы реакций гидратации и дегидратации Al_2O_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ образуют гидратные соединения с водой. На поверхности платины, используемой в качестве окислительного катализатора, происходит образование поверхностного соединения $\text{Pt} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$.

Действие катализатора сильно зависит от его физического состояния (плотный, порошкообразный и т. п.) и от присутствия посторонних веществ. Некоторые вещества, называемые *промоторами*, усиливают действие катализатора. Например, синтез аммиака, протекающий на железном катализаторе, промотируется окисью калия. Другие веществ-

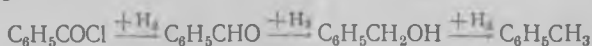
ва, называемые *каталитическими ядами*, снижают активность катализатора, отравляют его (соединения серы, фосфора, свинца и мышьяка, а также ртуть, окись углерода и свободные галогены). Смесь катализаторов часто может действовать значительно сильнее по сравнению с действием отдельных катализаторов.

Большое значение имеет способ приготовления катализатора. Например, медный катализатор, приготовленный термическим разложением медных солей в неравновесных условиях, обладает значительной активностью в реакции гидратации спирта. В противоположность этому электролитическая и химически осажденная медь практически не являются катализаторами этой же реакции.

По представлениям Тейлора активность катализатора обеспечивается выступами и ребрами отдельных мельчайших кристаллов, имеющимися на всякой реальной поверхности твердого тела. Атомы, находящиеся на таких выступах, слабее связаны с другими атомами катализатора, обладают ненасыщенными валентностями и повышенной реакционной способностью. Поэтому выгоднее получать катализатор в условиях, способствующих образованию шероховатой и пористой поверхностей. С другой стороны (С. З. Рогинский), реакционная способность катализатора зависит от его термодинамической неустойчивости. Катализаторы, полученные в неравновесных условиях, более активны. Самопроизвольную потерю активности катализаторов с течением времени — *старение* — можно объяснить постепенным переходом в более устойчивое состояние.

На практике часто применяются так называемые *адсорбционные катализаторы*, приготовленные путем нанесения катализатора на специальный *носитель* из неактивного материала (асбест, уголь, силикагель, пемза, фосфор и др.). Адсорбционные катализаторы позволяют достичь значительной экономии дорогостоящих веществ и, кроме высокой активности, обладают повышенной устойчивостью к нагреванию и действию ядов.

Изучение влияния ядов на каталитическую активность позволило получить важные сведения о природе катализаторов. Было замечено, что встречается как обратимое, так и необратимое отравление катализаторов. Так, железный катализатор, используемый в синтезе аммиака, обратимо отравляется кислородом. Пропускание над ним свежей смеси водорода с азотом снимает отравление и вновь делает катализатор активным. В присутствии серы этот же катализатор отравляется необратимо. В случае многоступенчатой реакции действие яда сначала приводит к устранению некоторых стадий. Например, гидрирование хлористого бензоила в бензольном растворе на платиновом катализаторе



при отравлении катализатора серой может идти лишь с образованием бензальдегида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.

Для отравления катализатора требуется ничтожное количество яда. Поэтому возникло представление, что каталитически активной является не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые ее участ-

ки — *активные центры*. Это подтверждается существованием катализаторов различной активности при одинаковой энергии активации. Например, при 200°С разложение муравьиной кислоты на стекле идет в 10 000 раз медленнее, чем на родии, хотя энергия активации в обоих случаях практически одинакова. Различие в скоростях реакций здесь можно объяснить неодинаковым количеством активных центров. То, что одно и то же вещество может быть ядом не для всех реакций, протекающих на данном катализаторе, говорит о неодинаковости активных центров для различных реакций. Действие промоторов, изменение температуры и других внешних условий влияет на количество и характер активных каталитических центров и изменяет тем самым каталитическую активность катализатора.

§ 5. Стадии гетерогенных каталитических процессов. Роль адсорбции. В гетерогенно-каталитических реакциях, как и в других гетерогенных процессах, можно выделить ряд стадий. Наиболее обычными стадиями являются диффузия, обеспечивающая подвод исходных веществ к поверхности катализатора, адсорбция их на этой поверхности, взаимодействие адсорбированных веществ с образованием продуктов реакции, десорбция продуктов и, наконец, отвод продуктов реакции от поверхности катализатора в глубину соответствующей фазы с помощью диффузии. В зависимости от определяющей стадии реакция может протекать в диффузионной, кинетической или переходной областях. С изменением внешних условий роль определяющей стадии может перейти к другому процессу.

Адсорбцией называется процесс самопроизвольного концентрирования вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними. Адсорбция — вторая, после диффузии, стадия многих гетерогенных химических реакций. Ее роль особенно велика в каталитических процессах.

Различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. При *физической адсорбции* молекулы поглощаемого вещества (*адсорбата*) удерживаются поверхностью поглотителя (*адсорбента*) слабыми молекулярными силами притяжения. При постоянной температуре устанавливается динамическое равновесие:



(десорбция — процесс, обратный адсорбции). При понижении температуры равновесие смещается влево, и наоборот. Физическая адсорбция увеличивается с ростом давления или концентрации поглощаемого вещества (адсорбата) и уменьшается при понижении концентрации.

При *хемосорбции* в отличие от физической адсорбции молекулы поглощаемого вещества образуют *поверхностное химическое соединение*, при этом преодолевается обычно значительный энергетический барьер и адсорбция называется *активированной*. Поэтому хемосорбция данного вещества происходит лишь на некоторых «избранных» адсорбентах, в то время как физическая адсорбция возможна на любых поверхностях. Хемосорбция — обычно необратимый процесс. Опыты показали, что высокая каталитическая

активность часто сопровождается значительной активированной адсорбцией. Величина адсорбции измеряется количеством молей адсорбата на 1 кг (или на 1 м²) адсорбента.

Ход реакции на поверхности катализатора с учетом стадий адсорбции и десорбции схематически показан на рис. 90. Энергия исходных реагентов E_1 после их адсорбции становится равной E_2 . Затем происходит химическое превращение, преодолевается энергетический барьер и образуются продукты с энергией E_3 , тоже находящиеся в адсорбированном состоянии. После десорбции продуктов энергия меняется и принимает значение E_4 . На рис. 90 видно, что энергия активации даже наиболее затрудненной стадии $E_{ист}$ меньше энергии активации E реакции, протекающей без катализатора, что при прочих равных условиях должно приводить к повышению скорости реакции. Величина $E_{ист}$ соответствует химической реакции, протекающей на поверхности катализатора, и может быть названа истинной энергией активации.

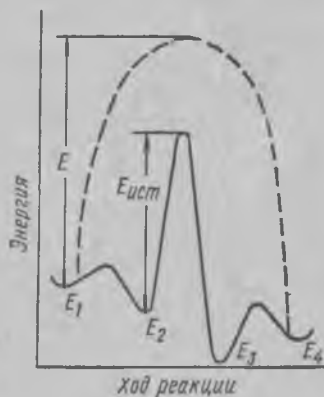


Рис. 90. Изменения энергии в ходе гетерогенной каталитической реакции:

пунктирная линия соответствует ходу реакции без катализатора

Рассмотрим относительно простой случай адсорбции, который объясняется теорией Ленгмюра. В этой теории предполагается, что 1) на поверхности адсорбента имеется ограниченное количество адсорбционных центров—участков, на которых происходит адсорбция; 2) на каждом адсорбционном центре может адсорбироваться лишь одна молекула адсорбата; 3) поверхность адсорбента однородна, все адсорбционные центры одинаковы; 4) адсорбированные молекулы не влияют друг на друга; 5) адсорбированные молекулы находятся в динамическом равновесии с молекулами адсорбата, находящимися в среде, из которой происходит поглощение.

Назовем степенью заполнения поверхности Θ величину, представляющую собой отношение количества занятых адсорбционных центров к их общему числу на данной поверхности. Для определенности рассмотрим адсорбцию газа на поверхности твердого тела. Скорость адсорбции $\omega_{ад}$ тем больше, чем больше концентрация газа и чем больше незанятых центров на поверхности адсорбента. Скорость десорбции $\omega_{дес}$ должна возрастать с ростом числа адсорбированных молекул. Поэтому

$$\omega_{ад} = k_1 c (1 - \Theta); \quad \omega_{дес} = k_2 \Theta,$$

где k_1 и k_2 константы скорости. Приравнявая эти выражения, получим, что равновесная степень заполнения поверхности Θ должна подчиняться условию: $\Theta = \frac{k_1 c}{k_2 + k_1 c}$ или

$$\Theta = \frac{bc}{1 + bc}, \quad (XX.5)$$

где $b = k_1/k_2$ новая постоянная, называемая *адсорбционным коэффициентом*. Уравнение (XX.5) называется уравнением *изотермы Лэнгмюра*.

Величина b равна константе равновесия адсорбции: $b = k_1/k_2 = K$ и может быть найдена с помощью уравнения — $RT \ln K = \Delta u^\circ$ — $-T\Delta S^\circ$. Применяя это уравнение, получим

$$b = b_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (\text{XX.6})$$

где $Q = -\Delta u^\circ$ — теплота адсорбции; b_0 — коэффициент, не зависящий от температуры. При постоянной температуре вследствие постоянства b (как константы равновесия) величина Θ должна быть постоянной. Теплота адсорбции Q обычно положительна, поэтому b , а также Θ с ростом температуры уменьшаются.

Опыт показал, что при увеличении степени заполнения поверхности теплота адсорбции не остается постоянной, как это следует по теории Лэнгмюра, а уменьшается. Последовательный отказ от допущений теории Лэнгмюра, учет неоднородности поверхности адсорбента, взаимодействия адсорбированных молекул и возможности полимолекулярной адсорбции (более, чем в один мономолекулярный слой) привели к замене уравнения Лэнгмюра рядом уточненных уравнений. При адсорбции паров на пористой поверхности адсорбента следует учитывать дополнительные особенности этого явления, как, например, конденсацию паров, которая может происходить в капиллярных порах при меньших давлениях пара, чем на плоской поверхности.

§ 6. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Многостадийность гетерогенных процессов является причиной того, что кинетические характеристики гетерогенной каталитической реакции (константа скорости, порядок реакции), найденные экспериментально, могут отличаться от соответствующих характеристик химического процесса, протекающего на поверхности катализатора. Например, порядок каталитической реакции, лимитируемой диффузией, обычно равен единице, так как скорость диффузии пропорциональна концентрации в первой степени вне зависимости от порядка процесса на поверхности катализатора. Получаемые экспериментально константа скорости и порядок реакции называются *кажущимися* в отличие от истинной константы скорости и истинного порядка, относящихся к химической реакции на поверхности катализатора. Установление истинных кинетических характеристик связано с выяснением роли отдельных стадий и имеет значение для вскрытия механизма каталитического процесса.

Влияние диффузии на гетерогенный процесс, о чем говорилось в гл. XIX § 6, может быть сложным. Диффузия веществ к внешней поверхности (и от нее) реального твердого катализатора, *внешняя диффузия*, дополняется *внутренней диффузией* в порах поверхности. Характер этих процессов и их влияние на суммарный процесс зависит от условий перемешивания смеси, конфигурации и размера пор, температуры и других факторов, что осложняется неоднородностью реальных по-

верхностей и неодинаковым протеканием диффузионных процессов на отдельных участках катализатора.

Обязательная стадия гетерогенных каталитических процессов — адсорбция реагирующих веществ на катализаторе. Рассмотрим газовую гетерогенную химическую реакцию в таких условиях, когда доставка реагентов к поверхности катализатора достаточно быстра и не лимитирует процесс. Будем считать, что в ходе процесса происходит лэнгмюровская адсорбция газа на поверхности твердого катализатора, что химическая стадия состоит в превращении одного газообразного вещества и протекает медленно, не нарушая адсорбционного равновесия, и что продукты реакции не тормозят процесс. Очевидно, скорость стационарно протекающей реакции должна быть пропорциональна степени заполнения поверхности катализатора Θ и давлению газа p . Поэтому, учитывая уравнение (XX.5), получим:

$$w = k\Theta = \frac{kbp}{1 + bp}. \quad (\text{XX.7})$$

Величина Θ , входящая в (XX.7), пропорциональна концентрации реагента на поверхности катализатора. Ввиду того что скорость реакции содержит Θ в первой степени, истинный порядок реакции всегда равен единице. Кажущийся порядок этой реакции связан с зависимостью скорости реакции от концентрации (или давления) внутри газовой фазы, и, как видно из (XX.7), может быть различным. При малых давлениях адсорбирующего газа можно пренебречь величиной bp в знаменателе этого уравнения. Тогда скорость реакции w оказывается пропорциональной давлению газа: $w = k_1 p = kbp$, и кажущийся порядок реакции равен единице. При этом величина кажущейся константы скорости k_1 равна произведению истинной константы скорости на адсорбционный коэффициент:

$$k_1 = kb. \quad (\text{XX.8})$$

При высоких давлениях, наоборот, величина bp становится значительно больше единицы и в знаменателе уравнения (XX.7) ею можно пренебречь. В таком случае кажущийся порядок реакции равен нулю, а кажущаяся константа скорости совпадает с истинной. Очевидно, что при средних давлениях кажущийся порядок реакции должен лежать между нулем и единицей и представлять собой правильную дробь.

Опыт показывает, что температурная зависимость кажущейся константы скорости от температуры соответствует уравнению Аррениуса (XVIII.3), поэтому

$$\ln k_1 = \ln k_{10} - \frac{E_1}{RT}. \quad (\text{XX.9})$$

Для случая невысоких давлений реагента, используя уравнения (XX.6), (XX.8), (XX.9), (XVIII.3), получаем:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln b}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} = \frac{E}{RT^2} - \frac{Q}{RT^2}$$

и, наконец,

$$E_1 = E - Q. \quad (\text{XX.10})$$

Как видно, кажущаяся энергия активации меньше истинной на величину теплоты адсорбции реагента.

Лэнгмюровская адсорбция двух газов характеризуется величинами степени заполнения поверхности адсорбента молекулами каждого газа в отдельности Θ_1 и Θ_2 :

$$\Theta_1 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}; \quad \Theta_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}. \quad (\text{XX.11})$$

Отсюда скорость взаимодействия адсорбированных газов должна быть пропорциональна степени заполнения поверхности тем и другим газом:

$$w = k\Theta_1\Theta_2, \quad (\text{XX.12})$$

поэтому истинный порядок реакции равен двум.

Объединяя уравнения (XX.11) и (XX.12), имеем:

$$w = \frac{k b_1 b_2 p_1 p_2}{(1 + b_1 p_1 + b_2 p_2)^2}. \quad (\text{XX.13})$$

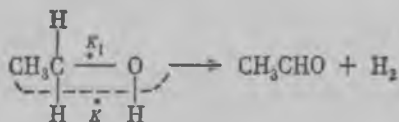
При малых концентрациях обоих газов знаменатель в уравнении (XX.13) можно принять за единицу. Скорость реакции в этом случае пропорциональна концентрациям обоих компонентов, т. е. кажущийся порядок реакции равен двум.

Если один из газов хорошо адсорбируется, а другой плохо, то $b_1 p_1 \gg b_2 p_2$ и $b_1 p_1 \gg 1$. В этом случае скорость зависит от отношения давления p_2 плохо адсорбирующегося газа к давлению p_1 хорошо адсорбирующегося газа: $w \sim p_2/p_1$. Следовательно, повышение концентрации хорошо адсорбирующегося газа уменьшает скорость реакции. То же самое наблюдается и на опыте. Например, скорость взаимодействия окиси углерода с кислородом на поверхности платины понижается с ростом концентрации СО. Это объясняется тем, что хорошо адсорбирующийся газ вытесняет с поверхности молекулы другого газа, в результате чего скорость реакции уменьшается.

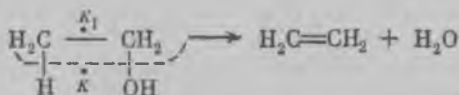
§ 7. Теории гетерогенного катализа. В настоящее время не существует единой теории гетерогенных каталитических реакций, на основе которой можно было бы безошибочно выбрать для каждой реакции наиболее подходящий катализатор. Отдельные теории объясняют лишь частные стороны сложных каталитических явлений.

Мультиплетная теория, предложенная А. А. Баландиным, исходит из принципа структурного (или геометрического) соответствия между расположением атомов на активных участках поверхности катализатора и строением молекул реагирующего вещества. Таким образом, теория рассматривает не просто взаимодействие молекул в целом с поверхностью катализатора, а взаимодействие отдельных атомов или атомных групп в молекуле реагирующего вещества (так называемых индексных групп) с определенными геометрически правильными группировками атомов или ионов поверхностного слоя катализатора. Согласно этой теории активными центрами на поверхности катализатора являются *мультиплеты*. Мультиплеты — это небольшие,

состоящие из нескольких атомов или ионов (2, 3, 4, 6), участки кристаллической решетки катализатора, имеющие правильную конфигурацию, зависящую от строения всей кристаллической решетки катализатора. Адсорбированная молекула «садится» на такой мультиплет так, что разные ее индексные группы связываются с разными атомами мультиплета. При этом связи между атомами адсорбированных молекул склонны разрываться, если атомы индексной группы адсорбированы на разных атомах мультиплета, и, наоборот, они склонны замыкаться, если атомы адсорбированы на одном и том же атоме мультиплета. Например, дегидрирование этилового спирта, согласно теории мультиплетов, происходит на дублете, причем к одному атому дублета (K) притягиваются водородные атомы групп CH_3 и OH , а атом кислорода и углеродный атом группы CH_2 — к другому (K_1). В результате происходит разрыв связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}$ и образование связей $\text{H}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{O}$ в молекулах уксусного альдегида и водорода (атомы дублета на поверхности катализатора изображены точками):



Если расстояния между атомами катализатора в дублете будут иными, то возможен другой процесс: водородный атом группы CH_3 и кислородный атом притянутся к одному атому дублета, а оба углеродных атома к другому. В итоге продуктами реакции будет этилен и вода:



Каталитический эффект существенно зависит от соотношения расстояний между атомами активного центра и атомами в индексной группе реагирующей молекулы. Опыт показал, что в реакциях дегидрирования циклопарафинов пригодны в качестве катализаторов лишь те металлы, на поверхности которых атомы расположены в виде сетки из равносторонних треугольников; при этом расстояние между атомами должно лежать в пределах от 2,47 (Ni) до 2,8 Å (Pt). Кроме Ni и Pt каталитически активны Pb (2,47 Å), Rh (2,68 Å), решетки которых гранецентрированы. Но такие металлы, как Th (3,6 Å), Pb (3,5 Å), Au и Ag (2,88 Å), решетки которых также гранецентрированы, каталитически неактивны. Так теория объясняет специфичность катализаторов. Действие промоторов обусловлено тем, что их атомы дстраивают мультиплет или изменяют его строение. Действие ядов объясняется их прочной адсорбцией на мультиплетах, блокированием одного или нескольких атомов и нарушением, таким образом, структурного соответствия.

Другим положением мультиплетной теории является принцип энергетического соответствия, согласно которому энергия связи индексных атомов с атомами мультиплета должна соответствовать наимень-

шей энергии активации реакции. Индексные атомы реагентов и атомы мультиплета, принадлежащие катализатору, образуют мультиплетный комплекс. Увеличение сродства исходных веществ к катализатору облегчает образование мультиплетного комплекса, но затрудняет его разрушение. Наибольшая активность катализатора достигается при определенной энергии этого комплекса, когда скорость его образования и распада будут близки друг другу.

Имеется ряд отступлений от простой схемы мультиплетной теории. Так, при изучении дегидрогенизации циклогексана на Cr_2O_3 было установлено, что активный центр состоит не из шести, а из двух атомов. Для объяснения этой реакции пришлось предположить, что циклогексан адсорбируется ребром и имеет возможность последовательного вращения.

Теория активных ансамблей. Согласно этой теории, предложенной Н. И. Кобозевым в 1939 г., каталитически активным центром является совокупность (*ансамбль*) свободных атомов катализатора, находящихся на отдельном участке блока поверхности твердого тела. Эти атомы не входят в кристаллическую решетку и могут свободно мигрировать в пределах каждого блока. Разделение поверхности на отдельные блоки происходит вследствие образования микроскопических трещин, наличия примесей и различного рода неоднородностей поверхности реальных тел. Предполагается, что остальные атомы катализатора образуют кристаллическую фазу и играют роль неактивной подложки.

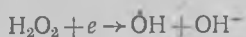
Опыты показали, что каталитическая активность адсорбционных катализаторов с увеличением количества атомов катализатора, находящихся на поверхности носителя, обычно возрастает лишь до некоторого предела, а затем снова уменьшается. Образование максимума на кривой активности с ростом степени заполнения поверхности атомами катализатора (отношение площади занятой поверхности ко всей поверхности катализатора) объясняется изменением числа ансамблей, состоящих для каждой реакции из строго определенного количества атомов.

Теория активных ансамблей позволяет использовать опытные данные для расчета количественного состава и активности каталитических активных центров. Было установлено, что для окислительных процессов активен одноатомный ансамбль, для реакций гидрирования — двухатомный и т. п. Изменение структуры поверхности и размера блоков, происходящее при введении примесей или вследствие термообработки и рекристаллизации, влияет на количество атомов в ансамблях. Этим объясняется промотирование, действие ядов и влияние способа приготовления катализатора на его активность.

Теория активных ансамблей не учитывает химическую природу катализатора и реагирующих веществ. Все случаи катализа с ансамблем, состоящим из одинакового количества атомов, оказываются равноценными вне зависимости от химической природы веществ и условий протекания реакции.

Электронные теории катализа. Имеются данные, указывающие на важную роль свободных и слабо связанных электро-

нов катализатора в каталитической реакции. К их числу можно отнести высокие каталитические свойства переходных металлов, обладающих незавершенной *d*-оболочкой; каталитическую активность полупроводников, электроны которых могут осуществлять переходы между уровнями заполненной и свободной зоны и уровнями примесей; наблюдающийся в некоторых случаях параллелизм между каталитическими свойствами и такими свойствами веществ, как электропроводность, работа выхода электрона и т. п. Например, параллелизм между величиной работы выхода электрона и каталитической активностью металла обнаруживается в реакции разложения перекиси водорода на меди или никеле. Одна из стадий реакции состоит в диссоциации молекулы перекиси водорода:



Электрон, необходимый для осуществления этой стадии, представляется металлом и, очевидно, тем легче, чем меньше работа выхода электрона для данного катализатора. Опыт показывает, что медь более активный катализатор разложения перекиси водорода, чем никель. Это соответствует тому, что работа выхода электрона у меди (4,1 эВ) меньше, чем у никеля (4,9 эВ).

Созданию электронной теории катализа на полупроводниках посвящены работы Ф. Ф. Волькенштейна. В этой теории рассматривается полупроводниковый катализатор, представляющий собой идеальный кристалл, образованный ионами с оболочкой инертного газа. При отличной от абсолютного нуля температуре в зоне проводимости такого кристалла имеются электроны, обеспечивающие свободные валентности на его поверхности. Эти электроны участвуют в образовании связей адсорбирующихся частиц с поверхностью кристалла. Возможны три типа связи. 1. Слабая гомеоплярная связь, обеспечиваемая валентным электроном одного из адсорбирующихся атомов, затачиваемым в зону проводимости кристалла. 2. Прочная гомеоплярная связь, в которой кроме этого электрона участвует электрон кристалла, переходящий на локальный энергетический уровень, возникающий в запрещенной зоне кристалла в результате адсорбции. 3. Ионная связь, образующаяся при переходе валентного электрона адсорбированного атома в решетку кристалла. Наиболее реакционноспособны состояния со слабой связью, так как они характеризуются ненасыщенными валентностями.

Исходные молекулы, взаимодействуя со свободными валентностями катализатора, адсорбируются с образованием свободных атомов или радикалов. Адсорбированные частицы, как показали расчеты, постоянно меняют характер своей связи с поверхностью катализатора, что тесно связано с природой имеющихся в нем примесей. Взаимодействие адсорбированных и слабо связанных с поверхностью частиц может привести к образованию продуктов реакции.

Г Л А В А XXII

ЭЛЕКТРОДНЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

§ 1. Скачки потенциала на границах раздела фаз в электрохимической системе. Взаимные превращения электрической и химической форм энергии происходят в электрохимических системах. *Электрохимические системы* представляют собой электрические цепи из проводников первого рода (металлы, полупроводники) и второго рода (растворы и расплавы электролитов). В состав электрохимической системы входят *электроды*. В простейшем случае электрод состоит из металла, находящегося в контакте с раствором электролита.

К *электрохимическим*, или *гальваническим*, элементам относятся системы, в которых химическая энергия определенного физико-химического процесса превращается в полезную электрическую работу. Обратный процесс — химическое превращение, на возбуждение и поддержание которого расходуется электрическая энергия, — происходит в *электролизерах*, или *электролитических* ячейках.

Электрохимические системы называются также *электрохимическими цепями*. Электрохимические цепи состоят из нескольких последовательно соединенных электродов, причем концевыми фазами являются металлы. Элементы и электролизеры — это простые электрохимические цепи, состоящие из двух электродов, в одном из которых протекает реакция окисления, а в другом — реакция восстановления. В любом элементе окислительная реакция протекает на отрицательном электроде (катоде), а в электролизере — на положительном (аноде).

На поверхности контакта двух проводящих фаз электрохимической системы (различной химической природы, агрегатного состояния и типа проводимости) наблюдаются скачки потенциала. *Сумма скачков потенциала на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы называется электродвижущей силой (ЭДС) элемента или цепи*. Она может быть непосредственно измерена как разность потенциалов фаз, находящихся на концах цепи. Для электрохимических систем характерны три основных типа скачков потенциала: скачки потенциала металл — раствор, раствор — раствор и металл — металл.

Скачок потенциала на границе металл — раствор электролита. Он появляется в результате направ-

ленного перехода заряженных частиц через поверхность контакта фаз. Само движение зарядов и направление движения обусловлены тем, что работа выхода иона или электрона из металла A_m отлична по величине от энергии взаимодействия U_p этой частицы с частицами раствора (сольватация, межионные кулоновские силы и т. д.) Если $U_p > A_m$ носители электрического заряда переходят в раствор, а металл приобретает заряд, противоположный по знаку заряду переносимых частиц.

Несколько упрощенно картину возникновения электродного скачка потенциала можно представить следующим образом. Возьмем медную пластинку, опустим ее в раствор CuSO_4 . Ионы меди находятся одновременно в кристаллической решетке металла и в растворе. Перевод их из металла в раствор характеризуется работой, равной разности энергий выхода иона из металла A_m и гидратации иона в растворе U_p . Для рассматриваемого случая $A_m > U_p$, в результате чего ионы меди будут переходить из раствора в кристаллическую решетку, и медная пластинка зарядится положительно. Это означает, что электрические потенциалы металла и раствора (гальвани-потенциалы Ψ) * также изменятся.

Электростатическое взаимодействие между заряженным металлом и ионами раствора препятствует беспредельному переходу ионов в одном направлении. В конечном итоге в системе металл — раствор электролита устанавливается подвижное равновесие, а на границе раздела фаз возникает *двойной электрический слой*, образованный избыточным зарядом металла и ионами раствора.

Количественно электродное равновесие может быть описано через величины электродного скачка потенциала $\Delta\psi$ и интенсивность перехода ионов из одной фазы в другую и обратно.

Работа, совершаемая при равновесном переходе dn моль вещества (ионов) из фазы 1 в фазу 2, состоит из максимально полезной работы химического превращения:

$$dA'_{\max} = -dG = -(\mu_2 - \mu_1) dn$$

и электрической работы переноса заряда:

$$dA_3 = dq(\psi_2 - \psi_1) = \Delta\psi ze N_0 dn,$$

где z — заряд иона в единицах заряда электрона; $e = 1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл; N_0 — число Авогадро; $eN_0 = F$ — число Фарадея (96486,7 Кл/г-экв); ψ_1 и ψ_2 — гальвани-потенциалы фаз; dq — величина переносимого заряда.

Поскольку обе работы совершаются одновременно и $dA'_{\max} = dA_3$, то

$$\mu_1 - \mu_2 = zF(\psi_2 - \psi_1) \quad (\text{XXI.1})$$

или

$$\bar{\mu}_{ji} = \mu_1 + zF\psi_1 = \mu_2 + zF\psi_2 = \text{const.} \quad (\text{XXI.2})$$

* Гальвани-потенциал, или *внутренний потенциал*, определяется работой переноса единичного заряда из бесконечно удаленной точки вакуума в объем данной фазы.

Функция $\bar{\mu}_i$ называется *электрохимическим потенциалом компонента i* в фазе j :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi_j. \quad (\text{XXI.3})$$

Электрохимический потенциал представляет собой парциальный мольный изобарно-изотермический потенциал $\partial G / \partial n_i$, но включает в качестве слагаемого электрическую работу переноса 1 моль вещества в вакуум из данной фазы с потенциалом ψ_j .

В состоянии равновесия электрохимический потенциал компонента в каждой из фаз системы является постоянной величиной.

Согласно уравнению (XXI.1) межфазный скачок потенциала, в том числе и электродный скачок потенциала, определяется выражением:

$$\Delta \psi = - \frac{\Delta \mu}{zF}. \quad (\text{XXI.4})$$

Скорость обмена веществом через границу раздела фаз $dn/d\tau$, отнесенная к единице поверхности, пропорциональна скорости обмена зарядами

$$i_0 = zF \frac{dn}{d\tau}. \quad (\text{XXI.5})$$

Величина i_0 называется плотностью тока обмена или просто *током обмена*. Наряду со скоростью обмена веществом ток обмена может служить мерой скорости перехода системы в состояние равновесия.

Диффузионный скачок потенциала. Скачок потенциала, возникающий на границе раздела двух растворов с одним и тем же или разными электролитами, но одинаковыми растворителями, называется *диффузионным скачком потенциала*. Он обусловлен различными скоростями взаимной диффузии ионов из одного раствора в другой. Процесс взаимной диффузии с течением времени становится стационарным и величина диффузионного скачка потенциала достигает стационарного значения. В стационарном состоянии скачок потенциала определяется не только природой и концентрациями соприкасающихся растворов электролитов, но и является функцией времени их контакта. Точный учет вклада диффузионного потенциала в ЭДС практически невозможен, поэтому необходимы специальные меры по его устранению или уменьшению. Обычно применяют солевые мостики, или электролитические ключи, содержащие концентрированный раствор электролита с ионами, скорость взаимной диффузии и числа переноса которых близки, например, KCl или NH_4NO_3 . Ионы подобных электролитов обеспечивают перенос электричества на поверхности контакта раствор — раствор, вследствие чего диффузионный потенциал значительно уменьшается.

Если в контакте находятся два раствора электролита с несмешивающимися растворителями, то возникает *жидкостный скачок потенциала*. Этот скачок потенциала достигает равновесной величины, когда в соответствии с законом распределения установятся равновесные концентрации ионов в обеих фазах.

Скачок потенциала на границе металл — металл. Наличие непосредственного или косвенного контакта меж-

ду двумя металлами приводит к возникновению межфазного гальванического потенциала металл—металл вследствие перехода электронов из одной фазы в другую. Этот скачок потенциала, определяемый уравнением (XXI.4), часто приравнивают величине *контактной разности потенциалов*. Она может быть измерена.

Межфазный гальванический потенциал в частных случаях может быть равен нулю. Для системы металл—раствор электролита это имеет место, когда концентрация раствора такова, что химические потенциалы иона в обеих фазах равны, т. е. $\mu_1 = \mu_2$ и согласно уравнению (XXI.4) $\Delta\psi = 0$, но $i_0 \neq 0$. Растворы такой концентрации называют *нулевыми*. В подобных системах на границе раздела фаз может возникнуть поверхностный скачок потенциала за счет ориентированной адсорбции полярных молекул или избирательной (преимущественной) адсорбции катионов или анионов. Его величина зависит от количества адсорбированных частиц. Адсорбционные эффекты обычно ограничены тонкими слоями, прилегающими к поверхностям контакта, и на объемные свойства фаз практически не влияют. Поэтому равновесный скачок потенциала металл—раствор электролита не зависит от адсорбции ионов или молекул в отличие от величин токов обмена и строения самой границы раздела фаз.

§ 2. Двойной электрический слой и его строение. Свойства границы

раздела металл—раствор электролита тесно связаны со строением двойного электрического слоя (рис. 91). Различают плотную часть двойного слоя, состоящую из ионов одного знака (так называемый *слой Гельмгольца*), и диффузную часть, в которой преобладают ионы того же знака заряда (*слой Гюи*). В слой Гельмгольца входят ионы, расположенные на минимальном удалении от поверхности металла. Здесь они удерживаются силами электростатического взаимодействия. Центры этих сольватированных ионов образуют *плоскость максимального приближения иона к металлу*. Тепловое движение и взаимное отталкивание одноименно заряженных ионов размывают слой Гельмгольца. Поэтому суммарный заряд ионов в этом слое по абсолютной величине меньше, чем заряд поверхности металла (рис. 91). Однако в целом двойной электрический слой электронейтрален, так как ионы его диффузной части также принимают участие в компенсации заряда поверхности металла.

Энергия электростатического взаимодействия ионов слоя Гюи с металлами обратно пропорциональна квадрату их расстояния от

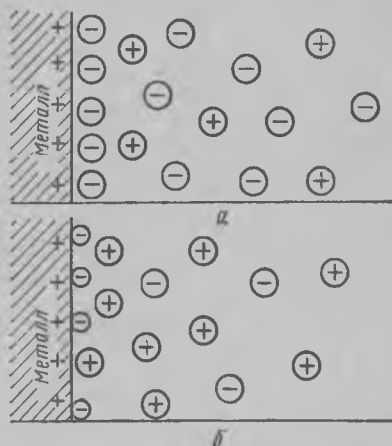


Рис. 91. Строение двойного электрического слоя в отсутствие специфической адсорбции (а) и при адсорбции анионов на положительно заряженной поверхности (б)

поверхности. Поэтому в пределах диффузного слоя избыточная концентрация преобладающего сорта ионов плавно уменьшается до нуля, причем изменение потенциала в диффузном слое описывается экспоненциальным законом, а в слое Гельмгольца — линейным. Если рассмотреть рис. 92, то видно, что межфазный скачок потенциала представляет сумму скачка потенциала в слое Гельмгольца и ψ_1 -потенциала, который соответствует потенциалу плоскости максимального приближения и равен скачку потенциала в слое Гюи. Величина и знак ψ_1 -потенциала в первую очередь определяются плотностью заряда на поверхности металла и концентрацией раствора электролита.

В отсутствие адсорбционных явлений наблюдается совпадение знаков заряда поверхности и ψ_1 -потенциала. В концентрированных растворах электролитов абсолютное значение ψ_1 -потенциала и толщина диффузионного слоя минимальны, обе величины увеличиваются с уменьшением концентрации раствора. Так, толщина слоя Гюи в концентрированных растворах составляет несколько десятков ангстрем и возрастает примерно в 10 раз при стократном уменьшении концентрации электролита. При уменьшении плотности заряда на поверхности электрода толщина слоя Гюи и ψ_1 -потенциал увеличиваются.

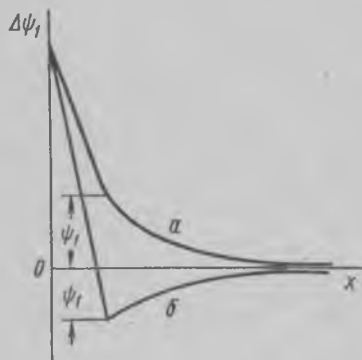


Рис. 92. Распределение скачка потенциала металл — раствор ($\Delta\psi$) в отсутствие специфической адсорбции (а) и при адсорбции анионов на положительно заряженной поверхности (б)

В растворе электролита могут присутствовать посторонние ионы, способные удерживаться на поверхности металла за счет сил взаимодействия, близких по природе к химическим силам. Такая специ-

фическая адсорбция влияет на строение и свойства двойного электрического слоя. Степень сольватации специфически адсорбированных ионов меньше, чем в объеме раствора, их сольватные оболочки деформированы. Поэтому центры ионов расположены не в плоскости максимального приближения, а ближе к поверхности металла (рис. 91, б). Если заряд, вносимый этими ионами, по абсолютной величине больше заряда поверхности, но противоположен по знаку, наблюдается *перезарядка поверхности*. При перезарядке меняется знак ψ_1 -потенциала. Ионы, преобладавшие в диффузионном слое заменяются на ионы другого знака, хотя заряд поверхности металла остается прежним. В итоге характер распределения потенциала в двойном электрическом слое также меняется (рис. 92, б).

Строение двойного электрического слоя, распределение скачка потенциала в приэлектродном слое, величина и знак ψ_1 -потенциала значительно влияют на особенности электродных реакций, скорость их протекания.

§ 3. Термодинамическое выражение для электродного скачка потенциала. В электрохимии электродом называют как электрохимическую систему, включающую металл и раствор электролита, так и собственно металл (или полупроводник). С точки зрения электродной реакции электрод — это система металл—раствор электролита, в которой происходит или непосредственный обмен заряженными частицами, или обмен через ряд промежуточных фаз; скорость обмена может быть самой различной ($0 \leq i_0 \leq \infty$).

Электродный процесс в общем случае представляет собой электрохимическую реакцию:



в которой могут участвовать как ионы, так и незаряженные молекулы. В наиболее простом случае окисленная форма реагирующего вещества Ox превращается в восстановленную форму Red — атом или ион с другой величиной заряда:



При равновесии

$$\sum \bar{\mu}_i dn_i = 0, \quad \sum \bar{\mu}_i n_i = 0. \quad (\text{XXI.8})$$

Выражения (XXI.8) являются обобщением уравнений (VII.40) и (XXI.3).

Выведем уравнение для электродного скачка потенциала. Будем считать, что вещества B, D — ионы, находящиеся в растворе, R — молекулы вещества отдельной фазы j , G — молекулы в растворе. Сочетание (XXI.8) и (XXI.3) дает:

$$r\mu_{Rj} + rz_{Rj}F\psi_j + g\mu_{Gp} + gz_{Gp}F\psi_p - b\mu_{Bp} - bz_{Bp}F\psi_p - d\mu_{Dp} - dz_{Dp}F\psi_p + zF\mu_{\infty} = 0. \quad (\text{XXI.9})$$

Величина z определяется изменением степени окисления (валентности) z'_i элемента, входящего в состав Ox-формы реагирующего вещества, которое в ходе реакции превращается в восстановленную форму Red. При этом

$$z'_{\text{Ox}} n'_{\text{Ox}} n_{\text{Ox}} + ze = z'_r n'_r n_r,$$

где n_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении электродной реакции; z'_i и n'_i — степени окисления и количество атомов определенного элемента в соответствующих формах вещества. Если это формы B и R в (XXI.6), то $z = bz'_B n'_B - rz'_R n'_R$.

В данном случае

$$zF\psi_{\infty} - (bz_{Bp} + dz_{Dp})F\psi_p = zF(\psi_{\infty} - \psi_p) = (r\mu_{Rj} + g\mu_{Gp} - b\mu_{Bp} - d\mu_{Dp}). \quad (\text{XXI.10})$$

Правая часть выражения (XXI.10) равна $-\sum \mu_i n_i = -\Delta G$.

Таким образом, уравнение для электродного скачка потенциала принимает вид:

$$\Delta\psi = -\frac{1}{zF} \sum \mu_i n_i = -\frac{1}{zF} \Delta G, \quad (\text{XXI.11})$$

где ΔG — изменение изобарно-изотермического потенциала при равновесном протекании электродной реакции; n_i — стехиометрические

коэффициенты веществ в уравнении реакции. Полученное ранее уравнение (XXI.4) — частный случай выражения (XXI.11).

Соотношения (XXI.4), (XXI.11) и (IX.46): $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ определяют связь электродного скачка потенциала с природой и активностями реагирующих веществ:

$$\Delta\psi = \Delta\psi^\circ - \frac{RT}{zF} \sum n_i \ln a_i, \quad (\text{XXI.12})$$

где $\Delta\psi^\circ$ — скачок потенциала в стандартных условиях, т. е. при активностях $a_i = 1$. Величина $\Delta\psi^\circ$ определяется стандартными термодинамическими характеристиками электродной реакции ($T = \text{const}$):

$$\Delta\psi^\circ = -\frac{1}{zF} \sum \mu_i^\circ n_i = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} = +\frac{RT}{zF} \ln K_a, \quad (\text{XXI.13})$$

т. е. стандартным изобарным потенциалом и константой равновесия электродной реакции.

§ 4. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста. Способов измерения или расчета абсолютных значений электродных скачков потенциала ($\Delta\psi$ или $\Delta\psi^\circ$) пока не найдено. Однако ЭДС цепи, состоящей из двух или большего числа электродов, доступна прямому определению и равна алгебраической сумме всех межфазных скачков потенциала (см. § 1 этой главы). В простейшем случае она равна разности двух электродных скачков потенциала, т. е. является мерой их относительных значений. Величина каждого из электродных скачков потенциала может быть принята за нулевую точку условной шкалы электродных потенциалов. Международным соглашением установлена шкала потенциалов, по которой скачок потенциала стандартного водородного электрода при всех температурах равен нулю.

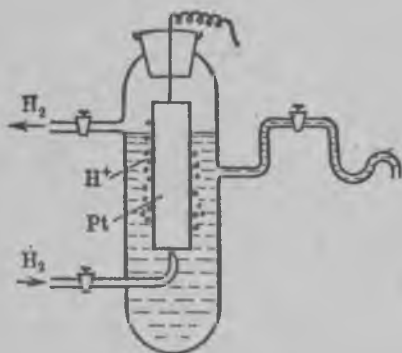


Рис. 93. Одно из устройств водородного электрода

Стандартный водородный электрод состоит из платинированной платины, находящейся в контакте с раствором, активность ионов водорода в котором $a_{H^+} = 1$, и омываемой потоком газообразного водорода с летучестью водорода $f_{H_2} = 1$. Одна из конструкций водородного электрода изображена на рис. 93. Электродный процесс: $H^+ (p-p) + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 (\text{газ})$ включает: 1) адсорбцию молекулярного водорода на платине $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 (\text{м})$; 2) диссоциацию адсорбированных молекул на атомы, каталитически ускоряемую платиной $\frac{1}{2}H_2 (\text{м}) \rightleftharpoons H (\text{м})$; 3) ионизацию атомарного водорода и переход его в раствор $H (\text{м}) - e \rightleftharpoons H^+ (p-p)$. Последняя стадия определяет возникновение электродного скачка потенциала и называется поэтому *потенциалоопределяющей*. Таким образом, устанавливается равновесие между ионами

водорода в растворе и газообразным водородом, и константа равновесия суммарного процесса определяется лишь отношением $\sqrt{f_{H_2}}/a_{H^+}$. Она условно принята равной единице.

Электродный скачок потенциала в условной шкале водородного электрода называется *электродным потенциалом* и обозначается ϕ . Он равен ЭДС электрохимического элемента, состоящего из стандартного водородного и данного электродов. Запись такого элемента в с е г д а начинается с водородного электрода, т. е. он считается л е в ы м. Форма записи и знак отдельного электрода определяются правилом, утвержденным конвекцией Международного союза по чистой и прикладной химии (Стокгольм, 1953). По этому правилу слева записывается ионная форма реагирующего вещества; далее прочие фазы в той последовательности, в которой они соприкасаются друг с другом. Справа должен стоять символ молекулярной формы вещества, участвующего в электродной реакции, или химический символ металла. Фазы, нанесенные на поверхность металла, отделяются запятой; границы раздела жидких и твердых фаз отмечаются вертикальными черточками, а границы между жидкими фазами (растворами) — двумя вертикальными черточками (если между ними нет диффузионного скачка потенциала). Активности веществ указываются в скобках.

Запись по данному правилу соответствует электродному скачку потенциала в направлении от раствора к металлу. Ему приписывается положительный знак и соответствует самопроизвольно протекающая восстановительная реакция. (Скачок потенциала в обратном направлении считается отрицательным; ему соответствует окислительная реакция.) ЭДС элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и электрода, в котором протекает реакция восстановления, будет, таким образом, п о л о ж и т е л ь н о й.

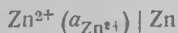
Согласно правилу водородный электрод запишется так:



Стандартный водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю и который всегда должен быть левым относительно другого электрода, записывается следующим образом:



Цинковый электрод записывается в виде:



а потенциал этого электрода определяется ЭДС элемента



$$\phi_{H_2/H} = 0 \quad \Delta\phi_d = 0 \quad \phi_{Zn^{2+}/Zn}$$

Опыт показывает, что при работе элемента цинк окисляется: $Zn \rightarrow 2e \rightarrow Zn^{2+}$. Значит, потенциалу цинкового электрода должен быть приписан отрицательный знак. Абсолютная величина потенциала цинкового электрода равна:

$$E = \phi_{Zn^{2+}/Zn} + \Delta\phi_d + \phi_{H^+/H_2} = \phi_{Zn^{2+}/Zn}.$$

Так как заряд цинка отрицательнее заряда платины, электроны будут переходить от цинка к платине, т. е. справа налево (рис. 94). В этом же направлении — и это характерно для отрицательного электрода, находящегося в паре со стандартным водородным электродом —

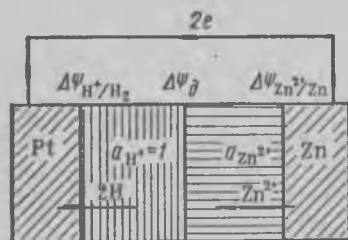
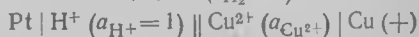


Рис. 94. Направление перехода зарядов при работе элемента, ЭДС которого определяет потенциал цинкового электрода

будут переходить и катионы в соответствующих растворах элемента.

В отличие от цинкового электрода медный электрод имеет положительный потенциал, соответствующий положительной ЭДС элемента



Здесь в медном электроде самопроизвольно идет восстановительная реакция $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$.

При активностях ионов меди и цинка, равных единице, ЭДС соответствующих элементов определяют *стандартные потенциалы* медного и цинкового электродов.

Стандартные электродные потенциалы образуют ряд, который применительно к системам металл—ионы металла в водном растворе соответствует расположению металлов по их химической активности, т. е. ряду напряжений:

электрод	Na^+/Na	Zn^{2+}/Zn	H^+/H_2	Cu^{2+}/Cu	Ag^+/Ag	Cl^-/Cl_2
$\varphi^\circ, \text{В}$	-2,713	-0,763	0,00	0,337	0,799	1,359

Разность потенциалов двух электродов в водородной шкале равна ЭДС элемента, составленного из этих электродов, и включает два электродных скачка потенциала ($\Delta\psi$), определяемых уравнением (XXI.12), и скачок потенциала металл 1 — металл 2, если диффузионный потенциал раствор 1 — раствор 2 пренебрежимо мал.

Для водородной шкалы потенциалов выражение (XXI.12) переходит в важное *уравнение Нернста* для электродного потенциала:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{zF} \sum n_i \ln a_i, \quad (\text{XXI.14})$$

которое для реакции (XXI.7) имеет вид:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (\text{XXI.15})$$

Следует обратить внимание на запись электродной реакции и выражение, стоящее под знаком логарифма. Для общепринятой записи реакции (XXI.6) стехиометрический коэффициент при Red положителен. Поэтому в уравнении Нернста вида (XXI.14) a_{Red} должна стоять в числителе, а в уравнении (XXI.15) она, естественно, оказывается в знаменателе.

В частном случае, для электрода металл—ионы металла

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}}, \quad (\text{XXI.16})$$

так как при $T = 298 \text{ K}$ $a_{\text{Red}} = a_M = 1$ и $\frac{2,303RT}{zF} = \frac{0,059}{z}$.

§ 5. Классификация электродов. Электроды в зависимости от устройства и типа электродной реакции делятся на электроды первого рода, второго рода и окислительно-восстановительные, или редокс-электроды.

Электроды первого ряда. Это металлические или газовые электроды, обратимые по отношению к ионам металла, водорода, хлора и т. д., от активности которых зависит потенциал электрода. Примерами могут служить следующие электроды:

Электрод	Устройство электрода (схематическая запись)	Электродная реакция	Выражение для потенциала электрода
Медный	Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$
Водородный	$\text{H}^+/\text{Pt}, \text{H}_2$	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}$
Хлорный	$\text{Cl}^-/\text{Pt}, \text{Cl}_2$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	$\varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p_{\text{Cl}_2}}}{a_{\text{Cl}^-}}$

Для электродов первого рода электродное равновесие можно рассматривать как обмен или катионом, или анионом между металлом и раствором электролита.

Электроды второго рода. Они представляют собой металлы, покрытые слоем малорастворимой соли металла и опущенные в раствор хорошо растворимой соли, имеющей общий анион с малорастворимой солью. Эти электроды можно рассматривать обратимыми как по отношению к катиону, так и к аниону, т. е. электродное равновесие представляет собой обмен катионом между металлом и труднорастворимой солью и обмен анионом между раствором и этой солью. Поэтому их потенциал можно выразить через активность катиона или аниона. Примерами электродов второго рода являются каломельный и хлорсеребряный электроды.

Электрод	Устройство электрода (схематическая запись)	Электродная реакция
Каломельный	$\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$
Хлорсеребряный	$\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Если рассматривать эти электроды как обратимые по отношению к катиону, то их потенциалы можно вычислить по уравнениям:

$$\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}},$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

Активность ионов серебра или ртути определяется произведением активностей их солей L_a постоянной при данной температуре. Поэтому $a_{Ag^+} = L_{AgCl} / a_{Cl^-}$ и

$$\Phi_{Cl^-/AgCl, Ag} = \Phi_{Cl^-/AgCl, Ag}^* - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-},$$

где $\Phi_{Cl^-/AgCl, Ag}^* = \Phi_{Ag^+/Ag}^* + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl}$.

Применение уравнения (XXI.14) с учетом (XXI.6) также приводит к данному выражению электродного потенциала.

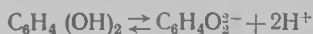
Описанные электроды второго рода отличаются постоянством потенциала и поэтому употребляются в качестве *электродов сравнения*. С другими электродами они составляют гальванические элементы, в которых потенциал электрода сравнения известен. Измерив ЭДС составленного таким образом элемента, можно определить потенциал интересующего нас электрода.

Окислительно-восстановительные электроды. Это такие электроды, металл которых не принимает участия в электродной реакции, а лишь посредничает в передаче электронов от окислителя к восстановителю, находящихся в одном растворе. Простым примером такого электрода может служить платина, опущенная в раствор, содержащий $FeCl_2$ и $FeCl_3$. При сочетании такого электрода с другим происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} или восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} : $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$. В сущности, отличие такого электрода от рассмотренных заключается в том, что здесь продукты окисления или восстановления остаются в растворе, а металл обменивается с компонентами раствора электронами.

В соответствии с (XXI.12) электродный потенциал Fe^{3+}/Fe^{2+} электрода равен:

$$\Phi_{Ox, Red/M} = \Phi_{Ox, Red/M}^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}.$$

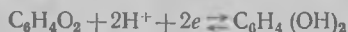
Среди редокс-электродов широкое применение получил *хингидронный электрод*, использующийся для определения концентрации водородных ионов в растворе. Хингидронный электрод представляет собой платиновую пластинку, опущенную в раствор, насыщенный хингидроном. Хингидрон — эквимолекулярная смесь двух органических веществ — хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$. Гидрохинон — слабая кислота, в незначительной степени диссоциирует на ионы



В свою очередь, ион гидрохинона может окисляться в хинон:



если образующиеся при реакции электроны будут отводиться. В частности, этот процесс может быть осуществлен в гальваническом элементе. Суммарная реакция, протекающая на электроде, выражается уравнением



Потенциал хингидронного электрода

$$\varphi_{x, \text{гх}} = \varphi_{x, \text{гх}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_x a_{\text{H}^+}}{a_{x, \text{гх}}}. \quad (\text{XXI.17})$$

В кислых растворах степень диссоциации гидрохинона ничтожно мала и поэтому активности хинона и гидрохинона можно считать равными. Тогда выражение для электродного потенциала принимает вид:

$$\varphi_{x, \text{гх}} = \varphi_{x, \text{гх}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}. \quad (\text{XXI.18})$$

§ 6. Электрохимические элементы. Электрохимические элементы, непосредственно преобразующие энергию химического процесса в электрическую, называются *химическими*. Они состоят из неодинаковых электродов, и, следовательно, для них характерна различная химическая природа электродных реакций. Элементы, состоящие из одинаковых электродов, называются *концентрационными*. В этих элементах в электрическую энергию превращается работа процесса выравнивания активностей окисленной или восстановленной форм реагирующего вещества в обоих электродах. Элементы, в которых один и тот же раствор электролита является общим для обоих электродов, называются *элементами без переноса*. У них отсутствует диффузионный скачок потенциала. В противном случае говорят об элементах с переносом, имея в виду перенос ионов на границе контакта двух различных растворов.

ЭДС элемента определяется убывлю изобарного потенциала обратимо протекающего процесса. Согласно (XXI.11), (XXI.13):

$$zFE = -\Delta G. \quad (\text{XXI.19})$$

Сочетание (XXI.19) с уравнением изотермы химической реакции (IX.7) $\Delta G = -RT \ln K_a + RT \sum n_i \ln a_i$ приводит к *уравнению Нернста* для ЭДС элемента:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \sum n_i \ln a_i, \quad (\text{XXI.20})$$

где zF — количество электричества, переходящего от отрицательного электрода к положительному при стехиометрическом протекании токообразующей реакции.

В стандартных условиях ($a_i = 1$) $E = E^{\circ}$. Величина

$$E^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K_a = -\frac{1}{zF} \sum \mu_i^{\circ} n_i \quad (\text{XXI.21})$$

называется *стандартной электродвижущей силой элемента*.

В частности, для реакции $bB + dD \rightleftharpoons rR + gG$, в которой окисленная форма вещества В переходит в сопряженную восстановленную форму R за счет окисления D до состояния G,

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_B^b a_D^d}{a_R^r a_G^g};$$

$$E^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K_a = -\frac{1}{zF} (r\mu_R^{\circ} + g\mu_G^{\circ} - b\mu_B^{\circ} - d\mu_D^{\circ}).$$

ЭДС элемента равна разности потенциалов электродов, поэтому (XXI.20) и (XXI.21) вытекают из соответствующих выражений для электродных потенциалов (XXI.14), (XXI.15).

Для реакции в элементе z определяется по электродным реакциям (см. гл. XXI § 3) как наименьшее общее кратное их z . Величина z может быть также найдена по изменению степеней окисления z' элемента, входящего в сопряженные Ox и Red-формы реагирующих веществ. Для рассматриваемого примера $z = bn'_B z'_B - rn'_R z'_R = gn'_G z'_G - dn'_D z'_D$, причем $bn'_B = rn'_R$ и $gn'_G = dn'_D$ (n'_i — число атомов элемента, степень окисления которого в ходе реакции меняется).

По международному соглашению ЭДС элемента считается положительной, если положительный электрод записать справа, а отрицательный — слева. Это означает, что при работе элемента заряды переходят от левого электрода к правому в соответствии с самопроизвольной химической реакцией $bB + dD \rightarrow rR + gG$ в элементе. В таком случае $E = \varphi_+ - \varphi_-$ и

$$E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln K_a = \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_+}{K_-}, \quad (\text{XXI.22})$$

где K_+ и K_- — константы равновесия K_a реакций для положительного и отрицательного электродов.

Х и м и ч е с к и е э л е м е н т ы. К химическим элементам с переносом относится элемент Даниэля—Якоби:



В этом элементе самопроизвольный химический процесс: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ осуществляется по электрохимическому механизму. Окисление цинка $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ протекает в одном электроде (полу-элементе), восстановление меди $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ — в другом, медном, имеющем положительный потенциал по сравнению с потенциалом цинкового электрода. Если диффузионный потенциал устранить, то ЭДС этого элемента равна:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}}^\circ - \varphi_{\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}}}$$

или, поскольку при $T = 298 \text{ K}$ $a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

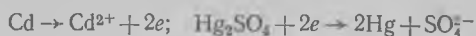
Примером химического элемента без переноса может служить элемент Вестона $(-) \text{Cd}, \text{Hg} | \text{CdSO}_4(\text{насыщ.}) / \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg} (+)$, состоящий из электрода первого рода, изготовленного в виде 12,5%-ной амальгамы кадмия*, и электрода второго рода (ртутно-сульфатного). ЭДС этого элемента незначительно зависит от температуры и устойчива во времени, поэтому элемент Вестона широко используется в электрохимической практике как источник стандартной ЭДС.

Химическая реакция в элементе



* Амальгама — раствор металла в ртути.

является суммой электродных реакций:



Соответственно, ЭДС выражается уравнением:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm \text{CdSO}_4}$$

Концентрационные элементы. Концентрационный элемент может работать как источник ЭДС до тех пор, пока активности окисленной (или восстановленной) форм реагирующего вещества в обоих электродах не выравниваются. Для этих элементов $E^\circ = 0$, так как стандартные потенциалы электродов равны между собой. Примером элемента с переносом ионов является элемент



Серебряный электрод, погруженный в разбавленный раствор с активностью Ag^+ -ионов a_1 , растворяется и приобретает при этом отрицательный заряд. В более концентрированном растворе с активностью a_2 ионы серебра, наоборот, выделяются на электроде, сообщая ему положительный заряд. ЭДС этого элемента, без учета диффузионного потенциала,

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (\text{XXI.23})$$

Элементы с переносом ионов нашли применение при решении ряда теоретических и практических задач: при определении произведений растворимости, констант реакций комплексобразования и т. д.

К концентрационным элементам без переноса относится, например, элемент из двух *хлорных электродов* с различными давлениями газа в электродах и общим раствором электролита (HCl)



Как обычно, на отрицательном электроде будет протекать реакция окисления: $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2 (p_1)$, на положительном — реакция восстановления: $\text{Cl}_2 (p_2) + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$. Суммарный процесс — выравнивание давлений газа в электродах, приводящее к возникновению ЭДС, величина которой равна:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (\text{XXI.24})$$

Другим примером концентрационного элемента без переноса является *амальгамный элемент*, у которого электродами являются две амальгамы с различной концентрацией растворенного металла, погруженные в один и тот же электролит, например



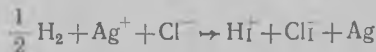
где $a_2 > a_1$ — активности цинка в амальгамах.

Растворение цинка из амальгамы в левом электроде: $\text{Zn} (a_2) - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ и восстановление цинка из раствора на положительной заряженной амальгаме: $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn} (a_1)$ приводит к процессу:

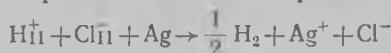
$\text{Zn} (a_2) \rightarrow \text{Zn} (a_1)$. ЭДС элемента $E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$. Можно построить более сложную концентрационную цепь без переноса, соединяя навстречу друг другу два химических элемента без переноса с различными концентрациями растворов, например:



Если $a_1 < a_2$, то в левом элементе будет протекать реакция



ведущая к росту концентрации HCl . В правом элементе будет наблюдаться убыль концентрации HCl за счет реакции:



В конечном итоге процесс сводится как бы к переносу HCl справа налево. ЭДС всей цепи $E = E_1 - E_2$, т. е. $E = \frac{RT}{F} \ln a_2 - \frac{RT}{F} \ln a_1$ или, наконец,

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (\text{XXI.25})$$

где $a_1 = \sqrt{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}$ и $a_2 = \sqrt{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}$ — средние активности HCl в левом и правом элементах. В этой цепи ЭДС зависит от активности HCl в обоих растворах, но работа цепи не сопровождается непосредственно переносом ионов из одного раствора в другой. Перенос здесь осуществляется косвенным путем в результате химических реакций. С помощью таких цепей производится наиболее точное определение стандартных (нормальных) потенциалов, чисел переноса ионов и активности электролитов.

§ 7. Связь между термодинамическими характеристиками и электродвижущей силой в обратимых электрохимических системах. Для точного экспериментального определения параметров ΔH , ΔS , ΔG и константы равновесия K_a химической реакции, необходимо обратимое осуществление ее по электрохимическому механизму, т. е. в электрохимическом элементе. Непосредственно измеряется ЭДС элемента. Соотношение между ΔH , ΔS , ΔG , K_a с одной стороны и E — с другой, легко получаются из уже известных уравнений. Стандартный изобарный потенциал реакции и константа равновесия определяются уравнениями (XXI.19) и (XXI.22):

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ, \quad \ln K_a = \frac{zF}{RT} E^\circ.$$

Используя уравнения $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p$ и $G = H - TS$, найдем изменения энтропии и энтальпии реакции в стандартных условиях:

$$\Delta S^\circ = zF \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p; \quad (\text{XXI.26})$$

$$\Delta H^\circ = -zFE^\circ + zFT \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{XXI.27})$$

В случае расчетного определения ΔS° и ΔH° стандартная ЭДС находится суммированием стандартных электродных потенциалов или по уравнению Нернста (XXI.20) по известным активностям реагирующих веществ.

Пример 1. Определение ΔG , ΔS , ΔH и K_a реакции вытеснения серебра из его труднорастворимой соли металлическим свинцом.



Реакция может быть осуществлена в элементе из двух электродов второго рода с общим раствором:



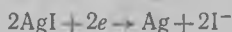
На левом электроде протекает реакция



Потенциал электрода определяется выражением:

$$\varphi_{\text{I}^-/\text{PbI}_2, \text{Pb}} = \varphi_{\text{I}^-/\text{PbI}_2, \text{Pb}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{I}^-}$$

(Активности чистых твердых фаз как обычно приняты равными единице.) В правом, положительном, электроде протекает реакция



потенциал электрода равен:

$$\varphi_{\text{I}^-/\text{AgI}, \text{Ag}} = \varphi_{\text{I}^-/\text{AgI}, \text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{I}^-}$$

ЭДС элемента при любых значениях a_{I^-} равна E° :

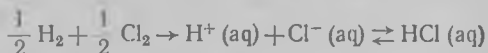
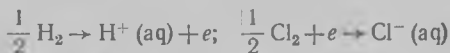
$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 0,2135 \text{ В.}$$

Определенный по зависимости $E^\circ = f(T)$ температурный коэффициент ЭДС $(\partial E^\circ / \partial T)_p$ равен $-0,000173 \text{ В/град}$ ($z = 2$, $T = 298 \text{ К}$). Таким образом, по величинам E° и $(\partial E^\circ / \partial T)_p$ находят: $\Delta G^\circ = -41,2 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\circ = -33,39 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль}$; $\Delta H^\circ = -51,15 \text{ кДж/моль}$. По калориметрическим данным $\Delta H = -51,04 \text{ кДж/моль}$; константа равновесия реакции $K_a = 1,73 \cdot 10^7$.

Пример 2. Определим константу равновесия процесса образования водного раствора HCl из H_2 и Cl_2 . Воспользуемся элементом без переноса:



Реакции на электродах и процесс в элементе:



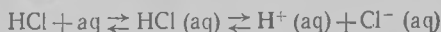
ЭДС элемента при $p_{\text{H}_2} = p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ атм}$ равна:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln a_{\text{HCl}}.$$

Далее в § 8 будет показано, как находятся E° и a_{HCl} по известным E . В данном случае величина E° должна быть равна стандартному потенциалу хлорного электрода, т. е. $E^\circ = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Pt}, \text{Cl}_2}^\circ = 1,3596 \text{ В}$. По уравнению (XXI.21) при $z = 1$ находится $K_a = 1,081 \cdot 10^{23}$.

Представляя по методу комбинирования равновесий равновесный процесс в элементе, как сумму реакции образования HCl в газовой фазе (константа равновесия

K_1) и растворения хлористого водорода в растворе с активностью a_{HCl} (константа K_2) получим $K_a = K_1 K_2$. Используя справочную величину константы равновесия образования газообразного хлористого водорода $K_1 = 5 \cdot 10^{16}$, можно определить константу равновесия K_a процесса растворения



равную $2,2 \cdot 10^6$.

§ 8. Потенциометрия. Потенциометрией называется физико-химический состав исследования и электрохимический метод инструментального анализа, основанный на зависимости электродного потенциала или ЭДС элемента от состава раствора. Потенциометрия применяется для определения термодинамических характеристик реакций, стандартных электродных потенциалов, активности и коэффициентов активности электролитов, водородного показателя, концентраций растворов (потенциометрическое титрование) и т. д.

Определение стандартного электродного потенциала, активности и коэффициента активности. Стандартный потенциал φ° какого-либо электрода может быть вычислен, если известны ЭДС элемента без переноса, состоящего из электрода сравнения с потенциалом $\varphi_{\text{э.с}}$ и данного электрода и активности участников электродной реакции. Из (XXI.13) и (XXI.20) и выражения для ЭДС следует, что $\varphi^\circ = \varphi_{\text{э.с}} - E + \frac{RT}{zF} n_i \ln a_i$. Так как $a_i = \gamma_i m_i$, то

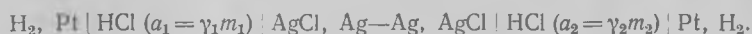
$$\varphi^\circ = \varphi_{\text{э.с}} - E + \frac{RT}{zF} \sum n_i \ln \gamma_i + \frac{RT}{zF} \sum n_i \ln m_i,$$

где a_i , γ_i , m_i — активность, коэффициент активности и моляльная концентрация i -го компонента. Если активности или коэффициенты активности неизвестны, φ° определяют по зависимости измеряемой ЭДС от концентраций веществ, участвующих в электродной реакции. При этом учитывают, что при ионной силе раствора I , равной нулю, ЭДС элемента равна ее предельному значению $E_{\text{пред}}$, т. е.

$$E_{\text{пред}} = \lim \left| E - \frac{RT}{zF} \sum n_i \ln m_i \right|_{I \rightarrow 0} \quad (\text{XXI.28})$$

Экстраполируя зависимость $E - \sqrt{I}$ к $I = 0$ и учитывая, что при $I = 0$ $\gamma_i = 1$ (гл. XVI, § 3), находят $E_{\text{пред}}$ и далее φ° по уравнению: $\varphi^\circ = \varphi_{\text{э.с}} - E_{\text{пред}}$.

Простой и точный способ одновременного определения φ° , a_i и γ_i основан на измерении ЭДС концентрационной цепи без переноса. Эта цепь должна включать электроды, один из которых обратим по отношению к катиону, а другой — по отношению к аниону раствора электролита. Так, для определения a_i и γ_i соляной кислоты составляется цепь



ЭДС цепи при $a_2 > a_1$, как отмечалось ранее, равна:

$$E = E_1 - E_2 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{\gamma_2 m_2}{\gamma_1 m_1}.$$

Изменение m_1 и, следовательно, активности a_1 кислоты в левом элементе при постоянной активности a_2 в правом приводит к зависимости E от m . Так как для соляной кислоты $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i = m$, то

$$E_{\text{пред}} = \lim \left[E + \frac{2RT}{F} \ln m_1 \right]_{\sqrt{m_1} \rightarrow 0} = \frac{2RT}{F} \ln a_2.$$

Экстраполяция зависимости $E - \sqrt{m_1}$ к $\sqrt{m_1} = 0$ позволяет определить a_2 . Из выражения для ЭДС цепи, приведенного к виду:

$$\frac{2RT}{F} \ln \gamma_1 = E_{\text{пред}} - \left(E + \frac{2RT}{F} \ln m_1 \right), \quad (\text{XXI.29})$$

можно вычислить коэффициент активности γ_1 .

Рабочая формула для нахождения стандартного потенциала хлоро-серебряного электрода получается путем следующих преобразований:

$$\begin{aligned} E_{\text{пред}} &= \lim \left[E_1 - \frac{2RT}{F} \ln m_1 \right]_{\sqrt{m_1} \rightarrow 0} - E_2 = E_{1\text{пред}} - E_2; \\ \frac{2RT}{F} \ln \gamma_1 &= E_{1\text{пред}} - \left(E_1 - \frac{2RT}{F} \ln m_1 \right); \\ E_1 &= E_{1\text{пред}} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_1 m_1. \end{aligned}$$

Сопоставление последнего выражения с уравнением Нернста для ЭДС (XXI.20) приводит к равенству $E_{1\text{пред}} = E^\circ$, и так как $\Phi^\circ_{\text{H}^+/\text{Pt}, \text{H}_2} = 0$, то

$$\Phi^\circ_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} = E_{1\text{пред}}. \quad (\text{XXI.30})$$

Определение рН растворов водородным и хингидронным методами. Потенциометрическое определение концентраций (*ионометрия*) заключается в измерении ЭДС элементов, состоящих из индикаторного электрода, обратимого по отношению к определяемому иону, и электрода сравнения.

Активность раствора и потенциал индикаторного электрода входят в уравнение Нернста (XXI.13), так что изменение концентрации определяемых ионов в 10 раз может привести к изменению измеряемой величины (ЭДС или потенциала) на $\frac{0,059}{z}$ В. Поэтому стандартный потенциал индикаторного электрода и потенциал электрода сравнения должны быть точно известны, диффузионный потенциал должен быть устранен, а измерения выполнены с высокой степенью точности (ошибка не более $2 \cdot 10^{-4}$ В).

К числу наиболее распространенных приложений потенциометрии относятся задачи по определению рН растворов. В качестве индикаторных используют водородный, хингидронный и стеклянный электроды. Электродами сравнения служат хлорсеребряный, каломельный, потенциалы которых хорошо воспроизводимы и устойчивы во времени.

При измерениях с водородным и хингидронным электродом ЭДС элементов

- (1) (—) H_2 , Pt | раствор (рН?) || KCl | Hg_2Cl_2 , Hg (+)
- (2) (—) Hg, Hg_2Cl_2 | KCl || раствор (рН?) + хингидрон | Pt (+)

равны соответственно:

$$E = \varphi_{\text{к.э}} - \varphi_{\text{H}^+/\text{Pt}, \text{H}_2};$$

$$E = \varphi_{\text{х.гх}} - \varphi_{\text{к.э}}.$$

Подставляя сюда выражения для потенциалов индикаторных электродов, получим следующие уравнения:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = \frac{F}{2,303RT} (E - \varphi_{\text{к.э}}) \quad (\text{XXI.31})$$

при работе с элементом (1) и

$$\text{pH} = \frac{F}{2,303RT} (\varphi_{\text{х.гх}}^{\circ} - E - \varphi_{\text{к.э}}) \quad (\text{XXI.32})$$

при работе с элементом (2); стандартный потенциал хингидронного электрода $\varphi_{\text{х.гх}}^{\circ} = 0,6992$ В.

Из-за сложности процесса (см. гл. XXI, § 2) электродное равновесие в системе $\text{H}_{(\text{а.г})}^+/\text{Pt}, \text{H}_2$ устанавливается медленно. Поэтому для нормальной работы водородного электрода необходим источник чистого водорода, высокоразвитая, активная поверхность металла. Увеличение поверхности достигается путем ее п л а т и н и р о в а н и я — электролитического осаждения на поверхности платиновой пластинки слоя губчатой платины.

В системе раствор + хингидрон Pt постоянное значение потенциала устанавливается быстро, но в щелочных средах равновесие хинон \rightleftharpoons гидрохинон смещается из-за взаимодействия гидрохинона со щелочью (образование соли). Поэтому при $\text{pH} > 8$ потенциал хингидронного электрода зависит от активностей хинсна, гидрохинона, ионов водорода, а не только от pH среды.

Определение pH с помощью стеклянного электрода. Данным методом можно определять pH растворов в присутствии окислителей, восстановителей, каталитических ядов, многих солей. Он особенно удобен в промышленных системах автоматического контроля и регулирования кислотности среды.

Главная часть стеклянного электрода — небольшой тонкостенный шарик, выдутый на конце трубки из специального сорта стекла. Внутри шарика наливается буферный раствор или 0,1 н. раствор HCl и погружается хлорсеребряный электрод миниатюрных размеров (так называемый внутренний электрод). Его потенциал должен быть известен. Собранный таким образом электрод опускается в раствор, активную кислотность которого хотят определить.

Потенциал стеклянного электрода в отличие, например, от водородного и хингидронного электродов включает скачки: 1 — на границе раздела стекло—исследуемый раствор; 2 — на границе раздела стекло—буферный (стандартный) раствор; 3 — на границе раздела буферный раствор — металл внутреннего электрода. Катионы щелочных металлов, входящие в состав стекла, хотя и в незначительной мере, но участвуют в обмене с ионами водорода раствора (константа обменного равновесия равна 10^{-10} — 10^{-14}). Однако этого вполне достаточно, чтобы между стеклом и раствором возник скачок потенциала $\Delta\psi_{\text{ст}}$,

величина которого зависит от pH раствора:

$$\Delta\psi_{ст} = \Delta\psi'_{ст} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{ст}}},$$

где a_{H^+} и $a_{H^+_{ст}}$ — активности ионов водорода в растворе и в стекле; $\Delta\psi'_{ст}$ — постоянное для данного сорта стекла слагаемое скачка потенциала. Если выразить $\frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{ст}}}$ через константу обмена и учесть при этом, что в кислой среде $a_{H^+} \gg K_{ам+}$ ($a_{м+}$ — активность ионов щелочного металла в растворе), то

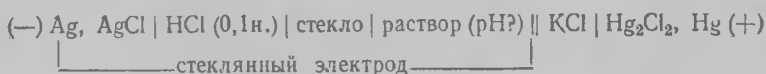
$$\varphi_{ст} = \varphi^*_{ст} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

или

$$\varphi_{ст} = \varphi^*_{ст} - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}. \quad (\text{XXI.33})$$

Эти уравнения справедливы при $\text{pH} < 10-12$.

Потенциал стеклянного электрода определяется измерением ЭДС цепи, состоящей из внешнего электрода сравнения, например каломельного и стеклянного:



ЭДС этой цепи $E = \varphi_{к.э} - \varphi_{ст}$ или

$$E = \varphi_{к.э} - \varphi^*_{ст} + \frac{2,303RT}{F} \text{pH}.$$

Постоянная стеклянного электрода $\varphi^*_{ст}$ включает постоянные скачки потенциалов стекло — исследуемый раствор, стекло — стандартный (буферный) раствор и скачок потенциала внутреннего электрода. $\varphi^*_{ст}$ определяется путем калибровки стеклянного электрода по буферным растворам.

При известной величине $\varphi^*_{ст}$ может быть вычислен pH:

$$\text{pH} = \frac{F}{2,303RT} (E + \varphi^*_{ст} - \varphi_{к.э}). \quad (\text{XXI.34})$$

ГЛАВА XXII

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 1. Электролиз. Особенности электрохимических реакций при электролизе. В соответствии с общими принципами термодинамики возможность протекания самопроизвольного электрохимического процесса определяется неравенством

$$\sum \bar{\mu}_i n_i < 0. \quad (\text{XXII.1})$$

При этом электрическая работа A_z , равная $zF\Delta\varphi$, положительна и совершается за счет убыли изобарно-изотермического потенциала

химической реакции:

$$0 < A_3 = zF\Delta\varphi < -\sum \mu_i n_i. \quad (\text{XXII.2})$$

В таком случае электрохимическая система представляет собой электрохимический элемент.

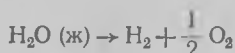
Если же изобарно-изотермический потенциал электрохимической системы возрастает (т. е. $\sum \mu_i n_i > 0$), то электрическая работа совершается за счет источника внешней энергии:

$$zF\Delta\varphi < -\sum \mu_i n_i < 0. \quad (\text{XXII.3})$$

В этом случае система представляет собой *электролитическую ячейку* (или *электролизер*), в которой происходит процесс электролиза. При электролизе под воздействием внешней разности потенциалов могут быть осуществимы обратные направления тех реакций, которые характеризуются убылью изобарного потенциала. К их числу, например, относится реакция получения газообразных хлора и водорода из водных растворов соляной кислоты:



Аналогично, электролизом растворов ряда солей, щелочей и кислот получают кислород и водород вследствие электролитического разложения воды, хотя для реакции:



изменение изобарно-изотермического потенциала положительно:

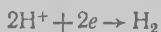
$$\Delta G^\circ = \sum \mu_i^\circ n_i = 237,2 \text{ кДж/моль.}$$

Этой величине ΔG° соответствует равновесный элемент, в основу которого положена реакция:

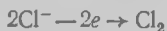


и который должен иметь стандартную ЭДС, равную 1,229 В. Следовательно, теоретически электролиз воды начнется при наложении на раствор электролита разности потенциалов 1,23 В.

В рассмотренных примерах при электролизе на отрицательном электроде — катоде — восстанавливаются (разряжаются) ионы водорода:



а на положительном электроде идут анодные процессы: окисление анионов хлора:



или ионов гидроксидов:



Связь между количеством прореагировавших веществ и количеством электричества, прошедшего через электрохимическую систему (электролизер), определяется законами Фарадея. Согласно законам Фарадея химическому превращению 1 моль вещества соответствует z

фарадеев электричества. На этом соотношении основаны кулонометрические методы анализа; в электрохимической практике оно используется для определения величин z , т. е. для исследования стехиометрии электродных превращений.

Процессы электролиза, как правило, необратимы и протекают во времени с конечными скоростями. Законы протекания электродных реакций во времени и их механизм изучаются методами *электрохимической кинетики*. В электрохимической кинетике используются положения химической кинетики, но учитывается специфика электрохимических превращений, в частности то, что электрохимический процесс протекает на поверхности электрода, т. е. является гетерогенным.

Электродные превращения стличаются от гетерогенных химических процессов прежде всего наличием собственно электрохимической стадии — реакции переноса заряда, называемой также *стадией переноса*. Поэтому и в соответствии с законами Фарадея скорость электродной реакции



измеряется величиной *плотности тока* — силы тока, приходящейся на единицу поверхности электрода

$$i = i_1 - i_2 = \frac{zF}{S} \frac{dn_{\text{Ox}}}{d\tau} - \frac{zF}{S} \frac{dn_{\text{Red}}}{d\tau}, \quad (\text{XXII.5})$$

где i_1 — скорость восстановления Ох-формы реагента, а i_2 — скорость окисления его Red-формы; dn_{Ox} и dn_{Red} — количества Ох- и Red-форм, реагирующих за время $d\tau$; S — площадь поверхности электрода.

i_1 и i_2 для реакции (XXII.4) можно выразить по-другому:

$$\begin{aligned} i_1 &= \frac{zF}{S} \frac{dn_{\text{Ox}}}{d\tau} = zFk_1c_{\text{Ox}}^*, \\ i_2 &= \frac{zF}{S} \frac{dn_{\text{Red}}}{d\tau} = zFk_2c_{\text{Red}}^*, \end{aligned} \quad (\text{XXII.6})$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей восстановления и окисления; c_{Ox} и c_{Red} — поверхностные концентрации реагирующих частиц.

В электрохимических превращениях скорости стадий переноса заряда, а следовательно, и скорости электродных процессов зависят от потенциала электрода. Принято считать, что ион или молекулы способны участвовать в реакции переноса заряда, если они находятся в плоскости максимального приближения, положения которой отождествляются с границей плотной части двойного электрического слоя. В таком пограничном слое перенос заряда происходит в электрическом поле напряженностью до 10^8 В/см, которое оказывает значительное влияние на свойства реагирующих частиц, на скорость переноса заряда и которое изменяется при изменении электродного потенциала.

В кинетике химических реакций затрудненность взаимодействия принято характеризовать величиной энергии активации E : чем она выше, тем медленнее протекает реакция (см. гл. XVIII, § 1). Этот параметр используется также и в электрохимической кинетике. Существенно, что энергия активации стадии переноса заряда реакций

восстановления и окисления связана с потенциалом электрода:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{01} + \alpha z F (\varphi - \psi_1); \\ E_2 &= E_{02} - \beta z F (\varphi - \psi_1). \end{aligned} \quad (\text{XXII.7})$$

В этих уравнениях $\varphi - \psi_1$ — скачок потенциала в плотной части двойного слоя, выраженный в условной шкале электродных потенциалов; α и β — так называемые *коэффициенты переноса*; величина E_0 равна энергии активации при $\varphi - \psi_1 = 0$. Уменьшение электродного потенциала φ способствует росту скорости разряда i_1 и уменьшению скорости ионизации i_2 . Константа скорости реакции k и энергия активации связаны уравнением Аррениуса (XVIII.3): $\ln k = \text{const} - \frac{E}{RT}$,

или, в иной форме, $k = \text{const} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$. Поэтому

$$\begin{aligned} k_1 &= k'_{01} \exp [-\alpha z f (\varphi - \psi_1)]; \\ k_2 &= k'_{02} \exp [\beta z f (\varphi - \psi_1)], \end{aligned} \quad (\text{XXII.8})$$

где k'_{01} и k'_{02} — константы скорости при $\varphi - \psi_1 = 0$; $f = \frac{F}{RT}$.

Электрическое поле электрода может косвенно воздействовать на скорость реакции через изменение поверхностной концентрации реагирующего вещества. Распределение ионов в диффузной части двойного слоя подчиняется закону Больцмана и их концентрация в плоскости максимального приближения связана с объемной концентрацией c выражением:

$$\bar{c}_i = c_i \exp (-z_i f \psi_1), \quad (\text{XXII.9})$$

где z_i — заряд иона.

Условие $z_i \psi_1 < 0$, $\bar{c}_i > c_i$ означает увеличение скорости реакции по сравнению с величиной ее при $\psi_1 = 0$.

Различия между объемной и поверхностной концентрациями могут быть обусловлены также замедленным подводом реагирующих веществ из объема раствора. Медленно могут отводиться продукты реакции. Подвод и отвод реагирующих веществ при электролизе осуществляется линейной или конвективной диффузией и электрической миграцией. Миграция — перенос ионов под действием электрического поля, что обеспечивает перенос электричества в растворе электролита. Скорость диффузии определяется природой реагирующих веществ и среды, температурой, величиной градиента концентрации (т. е. $\bar{c} - c$). Скорость миграции, кроме того, зависит от объемного градиента потенциала, подвижностей ионов и в значительной мере от трудно учитываемых геометрических параметров электролизера, электродов и их взаимного расположения. В электрохимических исследованиях миграцию исключают добавлением избытка электролита, ионы которого не участвуют в электродных реакциях, но осуществляют перенос электричества через раствор.

Переносу заряда могут предшествовать или быть по отношению к нему последующими также стадии диссоциации молекул на ионы в объеме или на поверхности электрода, химические реакции в растворе, стадии образования новой фазы. Одна из них может оказаться лимити-

тирующей стадией электродного процесса. Однако в любом случае скорость электродного процесса описывается уравнениями (XXII.5) и (XXII.6).

§ 2. Поляризация и перенапряжение при электролизе. Электролиз вызывает изменение ряда свойств электрохимической системы: с течением времени меняются количества компонентов в фазах системы, нарушается гомогенность распределения концентраций веществ, в некоторых случаях возникают новые фазы. Электролиз возможен, когда напряжение на электродах больше ЭДС элемента, в котором равновесно протекает химическая реакция, обратная электролизу. Поэтому и потенциалы электродов φ также отличаются от равновесных φ_p , причем

$$|\varphi| > |\varphi_p|. \quad (\text{XXII.10})$$

Совокупность указанных признаков, отличающая систему под электрическим током от этой же системы при $i = 0$, объединяется понятием *поляризация*. Количественно электродная поляризация оценивается величиной отклонения потенциала электрода при данной плотности тока $\varphi(i)$ от потенциала $\varphi(i=0) = \varphi(0)$. В общем случае $\varphi(0)$ — стационарный потенциал, он связан с одновременным протеканием нескольких электродных реакций.

Если в отсутствие тока система находится в равновесии, то мерой поляризации служит перенапряжение

$$\eta = |\varphi_p - \varphi|. \quad (\text{XXII.11})$$

Поляризация электрода включает как изменения всех свойств электрода при переводе его из стационарного состояния в состояние термодинамического равновесия, так и перенапряжение. Равновесный электродный потенциал является теоретическим потенциалом выделения вещества или разряда иона. Фактически электролиз начинается при потенциале $|\varphi| = |\varphi_p| + \eta$.

Минимальное напряжение на электродах, при котором может протекать стационарный процесс ($i = \text{const} > 0$), называется *напряжением разложения электролита*. Напряжение разложения характеризует общую поляризацию при электролизе и равно сумме ЭДС соответствующего элемента и перенапряжения электродных реакций. Например, теоретически (при $i = 0$) величина напряжения разложения воды равна равновесной ЭДС элемента, в котором идет электрохимический синтез воды и, как отмечалось в § 1 этой главы, близка к 1,23 В. В этом элементе электроды платиновые. Перенапряжение выделения водорода на платине практически отсутствует, а для выделения кислорода на платине $\eta = 0,45$ В. Поэтому напряжение разложения воды при $i \neq 0$ больше или равно 1,68 В.

Перенапряжение при электролизе обусловлено конечной скоростью электродной реакции и количественно характеризует замедленность протекания отдельных ее стадий. Рассмотрим, например, тот случай, когда значительно затруднен диффузионный подвод вещества из раствора. Очевидно, в результате электролиза возникнет различие между

объемной и поверхностной концентрациями реагирующих веществ, появится *концентрационная поляризация*. Мерой концентрационной поляризации в этих условиях и при $\varphi(0) = \varphi_p$ является перенапряжение диффузии. В соответствии с уравнением Нернста для электродного потенциала (XXI.15) перенапряжение диффузии равно:

$$\eta = \varphi_p - \varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox} c_{Red}}{c_{Ox} c_{Red}}. \quad (XXII.12)$$

Определение c_{Ox} и c_{Red} относится к числу задач диффузионной кинетики электродных процессов.

Образование в ходе электродной реакции новой фазы может привести к появлению *перенапряжения кристаллизации*; например, оно может быть обусловлено медленным построением кристаллической решетки.

Медленное, лимитирующее протекание той химической реакции, которая предшествует переносу заряда, является причиной *перенапряжения реакции*.

Если наиболее медленно протекает реакция переноса заряда, возникает *перенапряжение перехода*. Эта стадия играет главную роль в электрохимической кинетике, так как на перенос заряда непосредственно влияет потенциал электрода. На определяющую роль этой стадии в кинетике электродной реакции указывает наличие пропорциональности между перенапряжением и логарифмом плотности тока, выражаемое *уравнением Тафеля*:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (XXII.13)$$

Оно было получено опытным путем для реакции выделения водорода на различных металлах. Коэффициент a для этой реакции зависит от природы металла в отличие от величины коэффициента b , которая близка к 0,12. Физический смысл коэффициентов a и b раскрывается основной теорией кинетики электродных процессов — теорией замедленного разряда — ионизации, рассматриваемой далее (см. гл. XXII, § 3).

Зависимость между током и перенапряжением или потенциалом электрода и временем в случае нестационарности процесса легко доступны прямому измерению. Для электрохимической кинетики эти зависимости — основной источник сведений о скорости и механизме электродной реакции.

§ 3. Зависимость скорости электродной реакции от потенциала электрода. Задачи теории электрохимической кинетики сводятся к установлению характера зависимости скорости электрохимического превращения i от потенциала электрода φ или перенапряжения η . Искомая зависимость определяется механизмом электродного процесса. Обратная задача состоит в установлении механизма путем анализа зависимости скорости от условий проведения электролиза и налагаемого электродного потенциала.

Теория замедленного разряда — ионизации. Теория построена на представлениях о зависимости скорости лимити-

рующей стадии процесса — стадии переноса заряда — от потенциала электрода и от строения двойного электрического слоя. Модель последнего рассмотрена в гл. XXI, § 2; исходя из этой модели получаются уравнения (XXII.7)—(XXII.9). Если переход заряда — наиболее медленная стадия электродной реакции (XXII.4): $Ox + ze \rightleftharpoons Red$, то в соответствии с выражениями (XXII.5)—(XXII.9):

$$i = i_1 - i_2 = zFk'_{01}c_{Ox} \exp(-\alpha z/f\varphi) \exp[(\alpha z - z_{Ox})/f\psi_1] - \\ - zFk'_{02}c_{Red} \exp(\beta z/f\varphi) \exp[-(\beta z + z_{Red})/f\psi_1]$$

или при $\psi_1 = 0$

$$i = i_1 - i_2 = zFk'_{01}c_{Ox}e^{-\alpha z/f\varphi} - zFk'_{02}c_{Red}e^{\beta z/f\varphi}, \quad (XXII.14)$$

где $f = \frac{F}{RT}$. Для катодного процесса принимается $i > 0$, $i_1 > i_2$, $\varphi < \varphi_p$,

$$\eta = \varphi_p - \varphi.$$

При $\varphi = \varphi_p$, $i = 0$, $i_1 = i_2 = i_{ок}$, где $i_{ок}$ — кажущаяся, т. е. зависящая от величины и знака ψ_1 -потенциала, плотность тока обмена.

Учитывая $z_{Ox} = z + z_{Red}$, из уравнения (XXII.14) можно получить выражения для φ_p :

$$\varphi_p = \frac{RT}{(\alpha + \beta)zF} \ln \frac{k'_{01}}{k'_{02}} - \frac{1 - \alpha - \beta}{\alpha + \beta} \psi_{1p} + \frac{RT}{(\alpha + \beta)zF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}},$$

где ψ_{1p} — величина ψ_1 -потенциала при $\varphi = \varphi_p$.

Сравнение этого соотношения с уравнением Нернста (XXI.15) при $a_{Ox} = c_{Ox}$, $a_{Red} = c_{Red}$ приводит к заключению, что

$$\alpha + \beta = 1, \quad \varphi^0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k'_{01}}{k'_{02}}.$$

Уравнение (XXII.14) принимает вид:

$$i = i_0 e^{\alpha z/\eta} \exp[(\alpha z - z_{Ox})/f\psi_1] (1 - e^{-z/\eta}), \quad (XXII.15)$$

где i_0 — истинная плотность тока обмена.

Как следует из (XXII.14)

$$i_0 = zFk'_{01}c_{Ox} \exp(-\alpha z/f\varphi_p) = zFk'_{02}c_{Red} \exp(\beta z/f\varphi_p). \quad (XXII.16)$$

Катодная составляющая тока

$$i_1 = i_0 e^{\alpha z/f\eta} \exp[(\alpha z - z_{Ox})/f\psi_1]$$

близка к нулю, когда $\eta \ll 0$, $\varphi \gg \varphi_p$, так как $i_0 \exp[(\alpha z - z_{Ox})/f\psi_1] \ll \ll \infty$. В этой области потенциалов плотность тока окисления Red-формы, или ее ионизации

$$i_2 = i_0 e^{-\beta z/f\eta} \exp[-(\beta z + z_{Red})/f\psi_1] = i_0 \exp[-(1 - \alpha)z/f\eta] \exp[(\alpha z - z_{Ox})/f\psi_1]$$

может стать очень большой, поэтому суммарный процесс является анодным, и скорость его $i = -i_2$. При $\varphi \ll \varphi_p$, $\eta > 0$ имеем $i_2 = 0$, и скорость катодного процесса практически совпадает с i_1 .

Если $\varphi = \varphi_p$, $\eta = 0$, то $i = 0$ вследствие равенства

$$i_1 = i_2 = i_{ок} = i_0 \exp[(\alpha z - z_{Ox})/f\psi_{1p}].$$

Зависимости $i_1 = f(\eta)$ и $i_2 = f(\eta)$ называются, соответственно, *парциальными катодными и анодными поляризационными кривыми*. Они схематично изображены на рис. 95 вместе с суммарной поляризационной кривой. Когда электродная реакция односторонняя ($0 \ll k_{02} \ll k_{01}$), а также при $\eta \geq \frac{0,12}{z}$ В, $e^{-zf\eta} \ll 10^{-2}$ перенапряжение перехода η равно:

$$\eta = -\frac{1}{\alpha z f} \ln i_0 - \frac{\alpha z - z_{Ox}}{\alpha z} \psi_1 + \frac{1}{\alpha z f} \ln i. \quad (\text{XXII.17})$$

В случае $i = -i_2$ теория замедленного разряда-ионизации приводит к аналогичному результату:

$$\eta = \varphi - \varphi_p = -\frac{1}{\beta z f} \ln i_0 + \frac{\beta z + z_{Red}}{\beta z} \psi_1 + \frac{1}{\beta z f} \ln i. \quad (\text{XXII.18})$$

В отсутствие специфической адсорбции ионов в концентрированных растворах и при больших η влияние ψ_1 -потенциала можно считать пренебрежимо малым. Тогда (XXII.17), (XXII.18) могут быть представлены в виде эмпирического уравнения Тафеля (XXII.13):

$$\eta = a + b \lg i.$$

С положениями теории замедленного разряда-ионизации хорошо согласуются закономерности выделения водорода на ртути, свинце, олове и ряде других металлов, кинетика восстановления некоторых анионов, многие электродные процессы с участием органических веществ.

Д и ф ф у з и о н н а я к и н е т и к а э л е к т р о д н ы х р е а к ц и й. Когда лимитирующей стадией электрохимической реакции является диффузионный подвод или отвод реагирующего вещества, связь

между поверхностной и объемной концентрациями в (XXII.12) устанавливается исходя из пропорциональности тока величине потока диффузии вещества. В частности, при стационарном характере электродного процесса скорость подвода или отвода вещества описывается первым законом Фика:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c^*}{\delta}, \quad (\text{XXII.19})$$

где δ — толщина слоя, в котором концентрации веществ отличны от объемных; она зависит в основном от интенсивности перемешивания раствора. Если рассматривать реакцию восстановления и полагать, что Ox - и Red -формы вещества находятся в растворе, то $c_{Ox} <$

$$< c_{Ox}, c_{Red} > c_{Red} \text{ и } \frac{dc_{Ox}}{dx} = \frac{c_{Ox} - c_{Ox}^*}{\delta}; \quad \frac{dc_{Red}}{dx} = \frac{c_{Red} - c_{Red}^*}{\delta}.$$

По условию, диффузия лимитирует скорость электродного процесса, так что согласно (XXII.6), (XIX.13),

$$\begin{aligned} i &= \frac{zF}{S} \frac{dn_{Ox}}{d\tau} = zFD_{Ox} \frac{c_{Ox} - c_{Ox}}{\delta} = \\ &= \frac{zF}{S} \frac{dn_{Red}}{d\tau} = zFD_{Red} \frac{c_{Red} - c_{Red}}{\delta}. \end{aligned} \quad (XXII.20)$$

При $c_{Ox} = 0$ градиент концентрации максимален, скорость восстановления достигает наибольшего значения и соответствует предельному диффузионному току i_{dOx} :

$$i_{dOx} = zFD_{Ox} \frac{c_{Ox}}{\delta}. \quad (XXII.21)$$

Аналогично, предельная скорость окисления Red-формы реагента равна:

$$i_{dRed} = zFD_{Red} \frac{c_{Red}}{\delta}.$$

В таком случае связь поверхностных концентраций с объемными и скоростью процесса определяется уравнениями:

$$\frac{c_{Ox}}{c_{Ox}} = \frac{i_{dOx} - i}{i_{dOx}}, \quad \frac{c_{Red}}{c_{Red}} = \frac{i_{dRed} + i}{i_{dRed}}. \quad (XXII.22)$$

Подстановка (XXII.22) в (XXII.12) приводит к одной из форм уравнения поляризационной кривой диффузионного процесса:

$$\eta = \varphi_0 - \varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{dRed} + i}{i_{dOx} - i} \frac{i_{dOx}}{i_{dRed}}. \quad (XXII.23)$$

Зависимость плотности тока от перенапряжения и, следовательно, от электродного потенциала имеет вид:

$$i = \frac{i_{dOx} i_{dRed} (e^{z\eta} - 1)}{i_{dOx} + i_{dRed} e^{z\eta}}. \quad (XXII.24)$$

Проанализируем (XXII.23) и (XXII.24) для ряда предельных случаев:

1) При $\varphi = \varphi_p$, $\eta = 0$ имеем $e^{z\eta} = 1$ и $i = 0$ (рис. 96, кривая 1). Смещение потенциала электрода в сторону более отрицательных значений ($\varphi_p > \varphi$, $\eta > 0$) приводит к возрастанию тока ($e^{z\eta} > 1$ и $i > 0$) и скорость электродного процесса быстро становится равной предельному диффузионному току. Если считать i_{dOx} и i_{dRed} соизмеримыми ($i_{dOx} = i_{dRed}$), то уже при $\eta > \frac{0,12}{z}$ В и $T = 298$ К $e^{z\eta} > 10^2$, $i \approx i_{dOx}$.

2) Случай $\eta < 0$ ($\varphi_p < \varphi$) (рис. 96, кривая 1) соответствует преимущественному окислению Red-формы и $i < 0$. В этой области потенциалов $c_{Red} < c_{Red}$ и при $\varphi > \varphi_p$ $\eta \ll 0$, $c_{Red} = 0$, а $i = -i_{dRed}$.

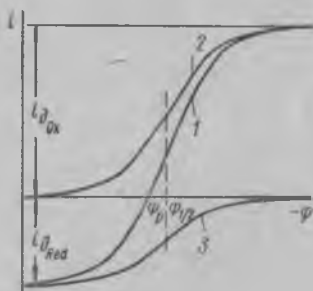


Рис. 96. Катодно-анодная (1), катодная (2) и анодная (3) поляризационные кривые при протекании электродного процесса в диффузионной области

3) Когда $c_{Ox} = 0$ или $c_{Red} = 0$, величина φ_p неопределенна. Учитывая, что

$$\varphi_p - \varphi^0 = \frac{1}{zf} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}, \quad \frac{i_{dOx}}{i_{dRed}} = \frac{c_{Ox} D_{Ox}}{c_{Red} D_{Red}},$$

уравнения (XXII.23) и (XXII.24) можно представить следующим образом:

$$\varepsilon = \varphi^0 - \varphi = \frac{1}{zf} \ln \frac{i_{dRed} + i}{i_{dOx} - i} \frac{D_{Ox}}{D_{Red}}; \quad (XXII.25)$$

$$i = \frac{i_{dOx} e^{zf(\varepsilon - a)} - i_{dRed}}{1 + e^{zf(\varepsilon - a)}} = \frac{i_{dOx} - i_{dRed} e^{zf(a - \varepsilon)}}{1 + e^{zf(a - \varepsilon)}}, \quad (XXII.26)$$

где $a = \frac{1}{zf} \ln \frac{D_{Ox}}{D_{Red}}.$

Условие $c_{Red} = 0$ означает $i_{dRed} = 0$ и

$$\varepsilon - a = \varphi^0 - \varphi = \frac{1}{zf} \ln \frac{D_{Ox}}{D_{Red}} = \frac{1}{zf} \ln \frac{i}{i_{dOx} - i}; \quad (XXII.27)$$

$$i = \frac{i_{dOx}}{1 + e^{zf(a - \varepsilon)}}. \quad (XXII.28)$$

При: $\varphi \gg \varphi^0$, $e^{zf(a - \varepsilon)} \gg 1$ и $i = 0$;

$$\varphi \ll \varphi^0 \text{ и } \varepsilon \gg a, \quad e^{-zf(a - \varepsilon)} = 0, \quad i = i_{dOx};$$

$$\varepsilon = a, \quad e^{zf(a - \varepsilon)} = 1, \quad i = \frac{1}{2} i_{dOx} \text{ и}$$

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0 - \frac{1}{zf} \ln \frac{D_{Ox}}{D_{Red}}.$$

Графически зависимость (XXII.27, 28) представлена на рис. 96 (кривая 2).

Аналогично, если $c_{Ox} = 0$, то $i_{dOx} = 0$, $i < 0$ (рис. 96, кривая 3) и

$$\varepsilon - a = \frac{1}{zf} \ln \frac{i_{dRed} - |i|}{|i|}; \quad (XXII.29)$$

$$-i = |i| = \frac{i_{dRed} e^{zf(a - \varepsilon)}}{1 + e^{zf(a - \varepsilon)}}. \quad (XXII.30)$$

Соответственно, при:

$$\varphi \gg \varphi^0 \quad |i| = i_{dRed};$$

$$\varphi \ll \varphi^0 \quad |i| = 0;$$

$$\varphi^0 - \varphi = a \quad |i| = \frac{1}{2} i_{dRed}.$$

Зависимость $i = f(\varphi)$ или $i = f(\eta)$ (кривые рис. 96) в электрохимической практике обычно получают методами полярографии

и часто называются *полярографическими волнами*. Полярографические волны называются обратимыми, когда при любой плотности тока потенциал определяется поверхностными концентрациями реагентов согласно уравнению Нернста. Поэтому уравнения (XXII.25) — (XXII.30) соответствуют уравнениям обратимых анодно-катодных, катодных и анодных полярографических волн.

Полярографически метод анализа базируется на зависимости величин предельных диффузионных токов от объемной концентрации реагирующего вещества [см. (XXII.21)], в то время как потенциал полуволны $\varphi_{1/2}$ определяется природой электродной реакции.

Когда наряду с диффузией замедленно протекают другие стадии электродного процесса, например стадия переноса заряда, параметры полярографических волн i_d , $\varphi_{1/2}$ отражают особенности протекания этих стадий.

Полярография как физико-химический метод исследования применяется для решения широкого круга задач, например закономерностей протекания некоторых реакций в растворах, определения коэффициентов диффузии, контакт комплексообразования, коэффициентов переноса токов обмена.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М.—Л., «Химия», 1975.
Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. «Высшая школа», 1973.

Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии. Т. 1, 2. М.—Л., «Химия», 1973.

Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1967.

Практикум по физической химии. По ред. Горбачева С. В. М., «Высшая школа», 1974.

Практические работы по физической химии. Под ред. Мищенко К. П. и Равделя А. А. Л., «Химия», 1967. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К. П., Равделя А. А. Л., «Химия», 1974.

Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В. Сборник задач и примеров по физической химии. М., «Высшая школа», 1976.

Карапетьянц М. Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. М., «Химия», 1974.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Шусторович Е. М. Химическая связь. М., «Наука», 1973.

Коулсон Ч. Валентность. М., «Мир», 1965.

Уитли П. Определение молекулярной структуры. М., «Мир», 1970.

Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. М., «Высшая школа», 1974.

Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н. Химическая термодинамика. М., Металлургиздат, 1973.

Древинг В. П., Калашников Я. А. Правило фаз. Изд-во МГУ, 1964.

Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., «Высшая школа», 1975.

Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966.

Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1974.

Предисловие	3
Глава I. Введение	5
§ 1. Содержание и методы физической химии (5). § 2. Краткий исторический очерк развития физической химии (7) .	

Химическая связь и строение молекул	8
---	---

Глава II. Природа химической связи и межмолекулярного взаимодействия . .	8
--	---

§ 1. Основы квантовой механики атома. Соотношение де Бройля. Уравнение Шредингера (8). § 2. Физическое объяснение волновой функции. Квантово-механическая модель атома (10). § 3. Решение уравнения Шредингера для атома водорода. Уровни энергии и вид ψ -функций атома водорода (11). § 4. Характер распределения электронной плотности в s -, p -, d -, f -состояниях (14). § 5. Атомные орбитали многоэлектронных атомов (15). § 6. Кривая потенциальной энергии молекулы. Основные характеристики химической связи (16). § 7. Ионная (гетерополярная) связь. Расчет энергии ионной связи (19). § 8. Теория ковалентной (гомополярной) связи. Метод валентных связей (21). § 9. Теория ковалентной связи. Метод молекулярных орбиталей (МО) (25). § 10. π -электронное приближение в методе МО. Простой метод Хюккеля (28). § 11. Молекулярная диаграмма (31). § 12. Межмолекулярные силы взаимодействия (33). § 13. Водородная связь (35).

Глава III. Методы исследования строения молекул	36
---	----

§ 1. Химические и физические методы изучения молекул (36). § 2. Дипольные моменты (36). § 3. Молекулярная рефракция (40). § 4. Спектроскопия молекул. Общая характеристика молекулярных спектров (41). § 5. Вычисление межъядерных расстояний и частот собственных колебаний из вращательных и колебательных спектров (43). § 6. Инфракрасные спектры (45). § 7. Спектры комбинационного рассеяния света (49). § 8. Электронные спектры молекул (51). § 9. Радиоспектроскопия. Электронный парамагнитный резонанс (54). § 10. Ядерный магнитный резонанс (57). § 11. Рентгенография (60).

Химическая термодинамика	65
------------------------------------	----

Глава IV. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия . .	65
--	----

§ 1. Роль термодинамики в изучении химических процессов. (65). § 2. Основные термодинамические понятия (67). § 3. Равновесные и неравновесные процессы. (68). § 4. Парциальные мольные величины (70). § 5. Формулировки первого закона термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия (73). § 6. Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры (76). § 7. Зависимость внутренней энергии и энтальпии от температуры (78).

Глава V. Термохимия	79
-------------------------------	----

§ 1. Термохимические уравнения (79). § 2. Энтальпии образования, сгорания, растворения (80). § 3. Закон Гесса (83). § 4. Расчеты энтальпии химических реакций (84). § 5. Энергии химических связей и их использование в термохимических расчетах (86). § 6. Зависимость энтальпии реакции от температуры (87).

Глава VI. Второй и третий законы термодинамики. Энтропия	89
--	----

§ 1. Предсказание возможности и направления процесса (89). § 2. Формулировки второго закона термодинамики (90). § 3. Энтропия. Математическое выражение второго закона термодинамики (91). § 4. Применение второго закона термодинамики к изолированной системе. Энтропия, как критерий самопроизвольности и равновесия процесса (93). § 5. Зависимость энтропии идеального газа от температуры и давления (94). § 6. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах (95). § 7. Третий закон термодинамики. Калориметрическое определение абсолютной энтропии вещества (97). § 8. Энтропия и вероятность. Статистический характер второго закона термодинамики (98).

Глава VII. Термодинамические потенциалы	103
---	-----

§ 1. Внутренняя энергия и энтальпия как критерии возможности процесса и равновесия в закрытой системе (103). § 2. Изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы (104). § 3. Характеристические функции (106). § 4. Изменение термодинамических потенциалов в изотермических процессах (107). § 5. Уравнение Гиббса—Гельмгольца (109). § 6. Максимальная работа и возможность химической реакции (110). § 7. Стандартные изобарные потенциалы образования веществ (111). § 8. Направление процессов в открытых многокомпонентных системах. Химические потенциалы (112). § 9. Зависимость изобарного и химического потенциала идеального газа от давления (116).

Глава VIII. Элементы статистической термодинамики	118
---	-----

§ 1. Введение (118). § 2. Сумма по состояниям (119). § 3. Электронная сумма по состояниям (121). § 4. Колебательная сумма по состояниям (121). § 5. Поступательная сумма по состояниям (122). § 6. Вращательная сумма по состояниям для двухатомной молекулы (124). § 7. Выражение термодинамических величин с помощью суммы по

состояниям (124). § 8. Теплоемкость идеального газа (127). § 9. Энтропия идеального газа, выраженная через суммы по состояниям (128).

Глава IX. Термодинамика химических равновесий 130

§ 1. Химическое равновесие. Закон действующих масс (130). § 2. Термодинамический вывод закона действующих масс (132). § 3. Химическое равновесие в гетерогенных реакциях (134). § 4. Соотношение между изменением изобарного потенциала реакции и константы равновесия. Уравнение изотермы реакции (135). § 5. Использование уравнения изотермы реакции (137). § 6. Константа равновесия, выраженная через суммы по состояниям (139). § 7. Косвенный расчет изменения изобарного потенциала реакции. Комбинирование равновесий (140). § 8. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары реакции (141). § 9. Зависимость константы равновесия от давления (142). § 10. Принцип подвижного равновесия (143). § 11. Расчет химического равновесия из тепловых данных. Тепловая теорема Нернста (144). § 12. Расчет химического равновесия с помощью стандартных термодинамических величин (147). § 13. Приведенный изобарный потенциал (150). § 14. Термодинамика равновесий в реальных газовых системах. Летучесть и активность (151). § 15. Расчет летучести (154).

Фазовые равновесия. Растворы 156

Глава X. Термодинамика фазовых равновесий. Агрегатные превращения вещества 156

§ 1. Фазовые равновесия в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса (156). § 2. Давление пара твердых и жидких тел. Уравнение Клаузиуса—Клапейрона (159). § 3. Интегрирование уравнения Клаузиуса—Клапейрона (161). § 4. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Диаграмма состояния чистого вещества (162). § 5. Полиморфные превращения (164).

Глава XI. Равновесие кристаллы—расплав (раствор) в двух- и трехкомпонентных системах 166

§ 1. Физико-химический анализ — метод экспериментального изучения гетерогенных равновесий и фазовых превращений (166). § 2. Термический анализ. Построение диаграммы состав — температура кристаллизации (плавления) (167). § 3. Система с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (168). § 4. Система с полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии (170). § 5. Система с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (172). § 6. Системы с образованием химического соединения (172). § 7. Системы с образованием химического соединения, плавящегося с разложением (174). § 8. Графическое представление состава трехкомпонентных систем (175). § 9. Диаграмма состояния тройной системы, образующей одну эвтектику (176).

Глава XII. Равновесие жидкий раствор—пар в двухкомпонентных системах 178

§ 1. Общая характеристика растворов (178). § 2. Классификация двухкомпонентных растворов летучих жидких веществ. Основные признаки идеальных и предельно разбавленных растворов (179). § 3. Зависимость давления насыщенного пара от состава жидкого раствора. Уравнение Дюгема — Маргулеса (181). § 4. Активности компонентов раствора (183). § 5. Растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля (184). § 6. О составе паровой фазы над растворами. Законы Д. П. Коновалова (185). § 7. Термодинамическое обоснование законов Коновалова (186). § 8. Диаграммы состав—давление пара (187). § 9. Диаграммы состав — температура кипения. (189). § 10. Перегонка и ректификация (190). § 11. Ограниченно растворимые летучие смеси. Перегонка с паром (192).

Глава XIII. Равновесия при растворении веществ 194

§ 1. Растворимость газов в жидкостях. Зависимость растворимости от давления (194). § 2. Зависимость растворимости газа от температуры (195). § 3. Растворимость твердых тел в жидкостях (195). § 4. Ограниченная растворимость двух жидкостей (197). § 5. Ограниченная растворимость в тройных жидких системах (199). § 6. Закон распределения (200). § 7. Экстрагирование (201).

Глава XIV. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов 202

§ 1. Осмос и осмотическое давление (202). § 2. Законы осмотического давления. Осмометрия (203). § 3. Давление насыщенного пара растворителя над раствором (204). § 4. Температуры замерзания и кипения разбавленных растворов (205). § 5. Криоскопия и эбулиоскопия (208).

Глава XV. Термодинамика растворов нелетучих веществ 208

§ 1. Зависимость химического потенциала компонента раствора от температуры и давления (208). § 2. Кривая давления пара раствора (209). § 3. Активность растворителя и растворенного вещества в растворах нелетучих веществ (210). § 4. Термодинамика осмоса (212). § 5. Эбулиоскопическая формула (213). § 6. Криоскопическая формула (214).

Глава XVI. Растворы электролитов 216

§ 1. Электролитическая диссоциация (216). § 2. Причины и механизм электролитической диссоциации (218). § 3. Растворы сильных электролитов (220). § 4. Электропроводность растворов электролитов (222). § 5. Применение кондуктометрии (225).

Кинетика и катализ	228
------------------------------	-----

Глава XVII. Формальная кинетика	228
---	-----

§ 1. Основные положения и понятия (228). § 2. Кинетические уравнения реакций разных порядков (230). § 3. Обратимые и параллельные реакции (233). § 4. Последовательные реакции (235). § 5. Определение порядка реакции (237).

Глава XVIII. Теория химической кинетики	238
---	-----

§ 1. Влияние температуры на скорость химической реакции. Энергия активации (238). § 2. Определение энергии активации (240). § 3. Теория активных столкновений (241). § 4. Механизм мономолекулярных реакций (243). § 5. Теория переходного состояния (244). § 6. Основное уравнение теории переходного состояния (246). § 7. Энтропия активации. Некоторые особенности реакций в растворах (248).

Глава XIX. Цепные и фотохимические реакции. Гетерогенные процессы	250
---	-----

§ 1. Цепные реакции (250). § 2. Кинетика неразветвленных цепных реакций (252). § 3. Разветвленные цепные реакции (253). § 4. Кинетика разветвленных цепных реакций (254). § 5. Фотохимические реакции (256). § 6. Особенности гетерогенных процессов (259). § 7. Растворение твердых тел и газов в жидкостях (262). § 8. Закономерности образования новых фаз (263).

Глава XX. Каталитические реакции	265
--	-----

§ 1. Особенности и классификация каталитических процессов (265). § 2. Гомогенный катализ (267). § 3. Кислотно-основной катализ (268). § 4. Гетерогенный катализ (270). § 5. Стадии гетерогенных каталитических процессов. Роль адсорбции (272). § 6. Кинетика гетерогенных каталитических реакций (274). § 7. Теории гетерогенного катализа (276).

Электрохимия	280
------------------------	-----

Глава XXI. Электродные равновесия. Электрохимические элементы	280
---	-----

§ 1. Скачки потенциала на границах раздела фаз в электрохимической системе (280). § 2. Двойной электрический слой и его строение (283). § 3. Термодинамическое выражение для электродного скачка потенциала (285). § 4. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста (286). § 5. Классификация электродов (289). § 6. Электрохимические элементы (291). § 7. Связь между термодинамическими характеристиками реакций и электродвижущей силой в обратимых электрохимических системах (294). § 8. Потенциометрия (296).

Глава XXII. Неравновесные электродные процессы	299
--	-----

§ 1. Электролиз. Особенности электрохимических реакций при электролизе (299). § 2. Поляризация и перенапряжение при электролизе (303). § 3. Зависимость скорости электродной реакции от потенциала электрода (304).

Основная литература	310
-------------------------------	-----

*Сергей Михайлович Кочергин, Герман Александрович Добренков,
Валентин Николаевич Никулин, Станислав Николаевич Кондратьев,
Герман Александрович Голиков, Вильям Петрович Барабанов,
Моисей Залманович Цыпин, Вадим Алексеевич Головин*

Краткий курс физической химии

Редактор М. М. Поплавская
Технический редактор Т. Д. Гарина
Художественный редактор Т. М. Скворцова
Художник А. И. Шавард
Корректор М. А. Минкова
ИБ №-1046

Изд. № Хим—550. Сдано в набор 26.08.77. Подп. в печать 17.01.78. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 3, Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 19,5 усл. печ. л. 17,53 уч.-изд. л. Тираж 35 000 экз. Зак. № 1430. Цена 65 коп.

Издательство «Высшая школа».
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14

Орлена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Ленинградское производственно-техническое объединение «Печатный Двор» имени А. М. Горького Союзспилграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 197136, Ленинград, П-136, Гатчинская ул., 26

